

Mechanische Spektroskopie an Eisen-Aluminium und an Polymerschichten

Von der Gemeinsamen Fakultät für Maschinenbau und Elektrotechnik
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig

zur Erlangung der Würde
eines Doktor Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte

Dissertation

von

Dipl.-Ing. Attila A. Nagy
aus Miercurea-Ciuc (Szeklerburg)

eingereicht am:	28.01.2002
mündliche Prüfung am:	03.05.2002
Berichterstatter:	Prof. Dr. rer. nat. A. Schlachetzki
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. rer. nat. H. Neuhäuser Prof. Dr. rer. nat. R. Sittig

2002

Nagy, Attila:

Mechanische Spektroskopie an Eisen-Aluminium und
an Polymerschichten / vorgelegt von Attila Nagy

ALUTUS S.A. Verlag, Szeklerburg 2002
Harghita 108/A, 4100 Miercurea Ciuc, Rumänien
Telefon: +40-266-171837 / 172407
Telefax: +40-266-171837

Die Dissertation ist über das Internet veröffentlicht.
(www.biblio.tu-bs.de/ediss/data/...)

Édesapám emlékére

– Zur Erinnerung meines Vaters –

Dank

Mein größter Dank gilt Herrn Prof. Dr. rer. nat. H. Neuhäuser, der mir die Gelegenheit gegeben hat in Braunschweig promovieren zu können und mich bei dieser Arbeit in allen Belangen beständig unterstützt und gefördert hat. Durch seinen großen Einsatz und sein immenses fachliches Wissen hat er sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Nicht zuletzt durch seine freundliche und menschliche Art schulde ich ihm Dank.

Dank gebührt ebenso Herrn Prof. Dr. rer. nat. A. Schlachetzki vom Institut für Halbleitertechnik für sein großes Engagement als Sprecher des Graduiertenkollegs und für die Übernahme des Korreferats.

Mein Dank gilt auch Prof. Dr. rer. nat. R. Sittig für den Prüfungsvorsitz. Allen drei Professoren danke ich für den fairen Verlauf der Prüfung.

Herrn Dr. U. Harms bedanke ich mich für die umfassende Einführung in das Experiment in der Anfangsphase dieser Arbeit, sowie für sein großes Engagement und Fachwissen.

F. Klose danke ich ausdrücklich für seine stete Bereitschaft zur Diskussion, A. Strahl für die Unterstützung in der Endphase der Arbeit und für die angenehme Zusammenarbeit, A. Brinck für die Hilfe bei den Röntgenmessungen und für seine kostbare Zeit, sowie B. Hunsche vom Fraunhofer-Institut für Schicht- und Oberflächentechnik für die ellipsometrischen Messungen.

Gleicher Dank gilt Herrn Dr. S. Schrader vom Institut für Physik Kondensierter Materie, Universität Potsdam, für die Bereitstellung des PPV-Materials, S. Timpanaro für seine Hilfsbereitschaft bei der Herstellung der Schichten, Herrn Prof. Nembach und E. Langmaack von der Universität Münster für die Bereitstellung der Fe-Al Probe, Herrn Prof. D. Zachmann vom Institut für Geowissenschaften für die Konzentrationsbestimmung mit optischer Emissionsspektroskopie sowie Herrn A. Ellermann, der ganzen Werkstatt und Frau Brust für die zügige und präzise Bearbeitung der Proben und I. Behrens vom Institut für Halbleitertechnik für die Herstellung der Substrate.

Allen momentanen und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe und des Instituts danke ich für die freundliche Arbeitsatmosphäre, für die vielfältigen Hilfen und die anregenden Diskussionen.

Meiner Mutter, die während dieser drei Jahre in der Ferne immer mit den Gedanken, liebevollen Ratschlägen mit mir war, danke ich ausdrücklich. Meinem Bruder und seiner kleinen Familie danke ich insbesondere für den wunderschönen Moment der Geburt meiner Nichte, die mir bei der Abgabephase der Dissertation einen entscheidenden Schwung gegeben hat.

Meiner Freundin Rita danke ich für die moralische Unterstützung, für die schöne gemeinsame Zeit, für ihre begeisterte Hilfe in der Endphase der Arbeit.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung durch die Gewährung eines Graduiertenstipendiums.

Vorabveröffentlichungen der Dissertation

Publikationen:

Mechanical spectroscopy of ordered ferromagnetic Fe₃Al intermetallic compounds

A. Nagy, U. Harms, F. Klose, H. Neuhäuser

Mat. Sci. and Eng., **A324**, 68-72 (2002)

Internal friction study of intermetallic compound Fe₃Al single crystals

A. Nagy, U. Harms, H. Neuhäuser

Defects and Diffusion in Metals, Trans Tech Publication Ltd., special issue Q⁻¹ 2001
Mechanical Spectroscopy, Summer School, June 2001, Aussois, 57-60 (2001)

Tagungsbeiträge:

Mechanical spectroscopy of ordered ferromagnetic Fe₃Al intermetallic compounds

A. Nagy, U. Harms, F. Klose, H. Neuhäuser

ISPMA-8 – Sept. 4-8 2000, Prague, Czech Republic

Internal friction study of intermetallic compound Fe₃Al single crystals

A. Nagy, U. Harms, H. Neuhäuser

Q⁻¹ 2001 Summer School on Mechanical Spectroscopy, June 25-29. 2001, Aussois,
French Republic (Poster)

Mechanische Spektroskopie an Fe₃Al Kristallen

A. Nagy, U. Harms, H. Neuhäuser

Frühjahrstagung der DPG, 26 – 30 März 2001, Hamburg

Mechanical spectroscopy of thin PPV films

A. Nagy, A. Strahl, H. Neuhäuser, S. Schrader, I. Behrens, A. Schlachetzki

Frühjahrstagung der DPG, 11 – 15 März 2002, Regensburg

Inhaltsverzeichnis

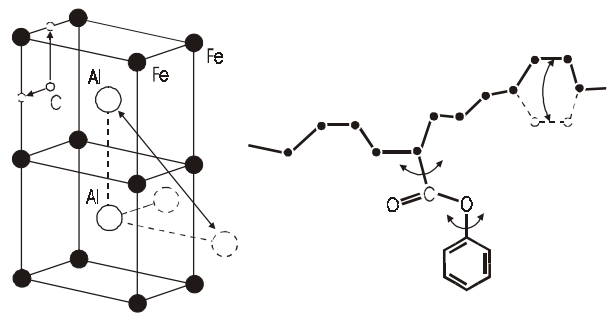
1	Einleitung	3
2	Theoretische Grundlagen	6
2.1	Mechanische Spektroskopie.....	6
2.2	Dämpfung durch Punktdefekte	10
2.2.1	Snoek-Relaxation	11
2.2.2	Zener-Relaxation.....	13
2.3	Dämpfung durch Versetzungen.....	15
2.3.1	Snoek-Köster-Relaxation	19
2.3.2	Weitere Dämpfungsmechanismen in bcc-Metallen	21
2.4	Dämpfung durch magnetische Domänen	23
2.4.1	Magnetostriktion	23
2.4.2	ΔE -Effekt.....	27
2.4.3	Magnetomechanische Dämpfung	33
2.5	Dämpfung in semikristallinen und nicht kristallinen Festkörpern	36
2.5.1	Polymere	36
2.5.2	Viskoelastisches Verhalten der Polymere	38
3	Experimenteller Aufbau	42
3.1	Aufbau des Vakuumrezipienten.....	42
3.2	Schwingungsanregung und -detektion	44
3.3	Heizung und Temperaturregelung.....	45
3.4	Magnetfeld	47
3.5	Meßablauf	47
4	Messungen und Diskussion für Fe₃Al	50
4.1	Proben der intermetallischen Verbindung Fe ₃ Al	50
4.1.1	Struktur von Fe-Al	50
4.1.2	Mechanische Eigenschaften von Fe-Al.....	52
4.1.3	Probenherstellung.....	53
4.2	Vibrating-Reed-Messungen an Fe ₃ Al Kristallen	54
4.2.1	Dämpfungsmessung – Überblick	54
4.2.2	Modulmessung – Überblick	56
4.2.3	Snoek-Peak.....	59

4.2.3.1	Abhängigkeit von der Zusammensetzung	59
4.2.3.2	Abhängigkeit von der Wärmebehandlung	63
4.2.3.3	Abhängigkeit von der Kristallorientierung	66
4.2.4	Magnetoelastische Effekte.....	68
4.2.5	Einfluß von plastischer Verformung	70
4.2.6	Zusammenfassung und X-Peak	73
5	Messungen und Diskussion für PPV-Schichten	77
5.1	Proben von dünnen PPV-Schichten auf Si-Substraten	77
5.1.1	Eigenschaften leitfähiger Polymere	77
5.1.2	Substrate	79
5.1.3	Probenherstellung und -charakterisierung	80
5.2	Messungen an PPV-Schichten.....	82
5.2.1	Allgemeines zur Methode.....	82
5.2.2	Dämpfungsmessung.....	84
5.2.3	Modulmessung.....	91
5.2.4	Schichten auf metallischem Glas-Streifen.....	95
6	Zusammenfassung	98
	Datenerfassung über die Soundkarte	101
	Literatur	103

1 Einleitung

Die mechanische Spektroskopie (früher „Innere Reibung“ genannt) untersucht die Frequenzabhängigkeit der elastischen Konstanten und der Dämpfung infolge von Relaxationsprozessen und erlaubt daher neben der Bestimmung des Moduls auch Aussagen über Veränderungen in der Struktur der untersuchten Materialien. Als experimentelle Methode wird in der vorliegenden Arbeit die Vibrating-Reed-Technik angewendet, welche Schwingungen einseitig eingespannter Biegebalken untersucht. Die mechanische Spektroskopie liefert über die Dämpfung recht empfindliche Informationen zu atomaren Platzwechseln in der Festkörperstruktur, so daß man durch geeignete Modelle Aussagen über strukturelle Prozesse innerhalb des zu untersuchenden Materials treffen kann. Während die Messung der Temperaturabhängigkeit der Eigenfrequenz Aussagen zu den Spannungen im Material und zu den Bindungskräften in der Struktur ermöglicht, ist die Messung der Temperaturabhängigkeit der Dämpfung dazu geeignet, Defekte und atomare Diffusion zu erkennen.

In der vorliegenden Arbeit wurden mit der Vibrating-Reed-Technik zwei völlig unterschiedliche Materialien untersucht, massive Proben aus der intermetallischen Verbindung Fe_3Al und dünne Polymerfilme (PPV) auf Si-Substraten. Während die intermetallischen Phasen als geordnete Mischkristalle kristallisieren und dabei die beiden Atomsorten jeweils ein eigenes Untergitter besetzen, stellen die Polymere eine Substanzklasse dar, deren molekulare Bausteine sehr große Moleküle sind. Die Dämpfung wird bei den kubischen Kristallen wesentlich durch die spannungsinduzierte Reorientierung von Punktdefekten und Diffusion hervorgerufen. Bei den Polymeren sind die Relaxationserscheinungen meist Rotations- bzw. Translationsbewegungen der Moleküle zuzuschreiben (siehe nebenstehende Abbildung).



Elementare Bausteine der untersuchten Materialien. a) Teil der Elementarzelle der geordneten intermetallischen Verbindung Fe_3Al mit Kohlenstoff auf Zwischengitterplatz; b) Teil einer Polymerkette mit seitlichem Zweig. Mögliche Atom- bzw. Molekülbewegungen sind durch Pfeile angedeutet.

Fe-Al Legierungen werden wegen ihrer hervorragenden mechanischen, magnetischen und dissipativen Eigenschaften viel benutzt. Sie werden für unterschiedliche Anwendungen eingesetzt, weil sie eine höhere Festigkeit als das reine Eisen besitzen, ein niedriges spezifisches Gewicht haben und bei hohen Temperaturen eine gute Korrosionsbeständigkeit gegenüber Sauerstoff und Schwefel zeigen. Außerdem erreichen diese Legierungen bei einer Zugabe von weiteren Legierungselementen wie Cr [McK89] und von Kohlenstoff [Bal99, Pra01] eine gute Duktilität bei Raumtemperatur. Sie können relativ preisgünstig aus den billigen Bestandteilen mit inzwischen weit verbesserten Produktionsverfahren [Dee98] hergestellt werden. Im Ge-

gensatz zu vielen Untersuchungen der langreichweitigen Umstrukturierung in binären Fe-Al-Legierungen beschäftigen sich nur wenige Veröffentlichungen mit der Untersuchung kurzreichweitiger Umordnung von Kohlenstoffatomen, die bei D0₃- oder B2-Ordnung von entsprechenden dissipativen Mechanismen begleitet werden. Die Anwendung der auf die Defektmobilität hochempfindlichen mechanischen Spektroskopie erlaubt die Untersuchung der Diffusionsfähigkeit der C-Atome sowie der kurzreichweitigen Ordnung in Folge des Übergangs zwischen geordneter und ungeordneter FeAl-Phase. Ein Ziel dieser Arbeit ist es, einen Gesamtüberblick zu den Relaxationsphänomenen in Fe₃Al in einem weiten Temperaturbereich (90 K – 960 K) zu erhalten, insbesondere bei Proben mit unterschiedlichem Gehalt an Kohlenstoff.

Mit der Entdeckung des hochleitfähigen dotierten Polyacetylen [Chi77] im Jahre 1977 setzte ein erhöhtes Interesse für die leitfähigen Polymere ein. Polyphenylenvinyl (PPV) ist ein Bestandteil der organischen Leuchtdioden (OLED). Sie werden z.B. in Bildschirmen verwendet, weil sie große Kontraste liefern und weite Betrachtungswinkel zulassen und darüber hinaus relativ einfach herzustellen sind. Die Polymereigenschaften können ausgenutzt werden, um großflächige und flexible Bildschirme anzufertigen. Das PPV wird in dieser Arbeit als dünne Schicht auf Si-Substraten verwendet, um mit Hilfe der Vibrating-Reed-Technik deren elastische und anelastische Eigenschaften zu untersuchen. Das Ziel dieser Messungen ist, die mechanischen Eigenschaften der PPV-Polymere zu verstehen und sie später eventuell im leuchtenden und nicht leuchtenden Zustand zu vergleichen. Für Vibrating-Reed-Messungen an Schichten eignet sich Silizium hervorragend als Substratmaterial, da es gut zu bearbeiten ist und sich durch eine geringe Eigendämpfung auszeichnet.

Als Grundlage für eine Diskussion der Messergebnisse sind die wesentlichen Dämpfungsmechanismen in Kapitel 2 zusammengestellt und erklärt, so weit sie für die vorliegenden Messungen wesentlich sind. Die verwendete Vibrating-Reed-Apparatur wurde in dieser Arbeit gegenüber den Vorgängern [Kab97, Zim98] bezüglich des Aufbaus modifiziert und optimiert, wie in Kapitel 3 ausführlich beschrieben wird. Wesentliche Veränderungen bestehen in der Verbesserung der Schwingungsdetektion, der Temperaturregelung und der Datenerfassung über eine Soundkarte.

In Kapitel 4 werden die Ergebnisse der Untersuchungen zur Anelastizität der ferromagnetischen Fe-Al Proben mit Hilfe der Vibrating-Reed-Apparatur dargestellt, wobei das Augenmerk auf dem Snoek-Effekt in Abhängigkeit von den verschiedenen Faktoren (Zusammensetzung, Wärmebehandlung, Kristallorientierung) und auf den Anelastizitätsänderungen durch eine plastische Verformung des Materials und durch ein externes Magnetfeld liegt. Dabei werden auch die Untersuchungen zu der spannungsinduzierten Reorientierung der substitutionellen Atompaare (Zener-Effekt) und zu den durch spannungsinduzierte Sprünge der durch Leerstellen eingefangenen C-Atome dargestellt.

Die Messungen an PPV-Schichten wurden in einer anderen Vibrating-Reed-Apparatur durchgeführt, die im Graduiertenkolleg von L. Kempen [Kem96] und U. Harms [Har99] entwickelt und optimiert worden war und die sich durch besonders hohe Empfindlichkeit der Messungen auszeichnet. Im Kapitel 5 werden die Herstellung und die Messungen an diesen PPV-Schichten dargestellt und diskutiert. Da die Schichten einfach herzustellen sind, wurden meh-

rere unterschiedlich präparierte Proben untersucht, um die Reproduzierbarkeit der Relaxationserscheinungen zu kontrollieren und die Effekte besser zu erklären und zu verstehen. Zum Vergleich werden auch Messungen an PPV auf Substraten aus metallischem Glas aufgeführt.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Mechanische Spektroskopie

Die mechanische Spektroskopie beschäftigt sich als eine spektroskopische Technik im Grunde genommen mit der Messung der absorbierten mechanischen Energie in einem Festkörper, in Abhängigkeit von der Frequenz ω bei einer diesem Festkörper aufgeprägten oszillierenden mechanischen Spannung. Die Messung der absorbierten Energie ("innere Reibung") über die Frequenz ω liefert das mechanische Verlustspektrum. Mit dieser Technik kann man wichtige Informationen über die Mikrostruktur des Festkörpers und über den Mechanismus der Mobilität von verschiedenen mikrostrukturellen Defekten erzielen.

Bei mechanischer Belastung (Spannung σ) tritt bei einem Festkörper eine Formänderung auf. Der einfachste Fall ist das ideal *elastische* Verhalten; die Verformung ist zu jedem Zeitpunkt eine eindeutige Funktion der gerade anliegenden Kraft. Im Gegensatz zu elastischem Verhalten sind Spannungs- und Dehnungsänderungen im *anelastischen* Fall nicht mehr gleichzeitig. Es können bei einer von außen vorgegebenen Spannungsänderung eine zeitlich verzögerte Dehnungsänderung (Dehnungsrelaxation oder elastische Dehnungsnachwirkung) sowie bei vorgegebener Dehnungsänderung eine zeitverzögerte Spannungsänderung (Spannungsrelaxation oder elastische Spannungsnachwirkung) auftreten [Zen48]. Die Dehnungsrelaxation kann durch Serienschaltung einer idealen Feder und eines viskosen Dämpfungsglieds modelliert werden (Maxwell-Element - viskoplastisches Verhalten - Abb. 1a). Das rheologische Modell für die Spannungsrelaxation ist eine ideale Feder parallel mit einem viskosen Dämpfungsglied (Kelvin-Voigt-Element - viskoelastisches Verhalten - Abb. 1b). Diese beiden Modelle beschreiben einen Relaxationseffekt mit nur einer Zeitkonstante über den gesamten Dehnungs- und Spannungsbereich. Dieses Verhalten entspricht nicht dem der meisten Werkstoffe, die zusätzlich zur anelastischen eine meist überwiegende elastische Reaktion zeigen. Um diese Beobachtung modellieren zu können, ist eine weitere Feder nötig, die in Serie zum Voigtschen Element oder parallel zum Maxwellschen Element geschaltet wird ("standard anelastic solid" - Abb. 1c).

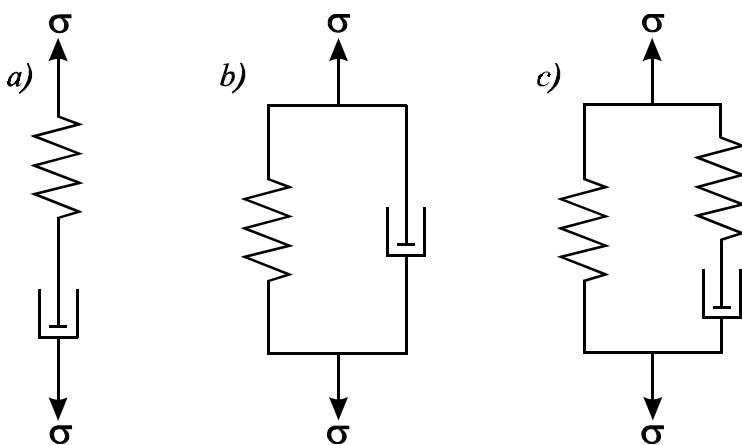


Abb. 1: a) Maxwell-Element bestehend aus Serienschaltung von Feder und Dämpfer (viskoplastischer Festkörper); b) Kelvin-Voigt-Element für das linear viskoelastische Verhalten; c) Drei-Parameter-Modell für einen anelastischen Festkörper.

Ein Festkörper wird durch einen frequenzabhängigen komplexen Modul $E^*(\omega)$ an Stelle des normalen elastischen Moduls E beschrieben. Der Realteil $E'(\omega)$ wird Speichermodul genannt, der Imaginärteil $E''(\omega)$ heißt Verlustmodul. Die beiden Komponenten sind über Kramers-Kronig-Relationen miteinander verknüpft [Now72]. Als Grenzfälle treten der relaxierte Modul E_r (niedrige Frequenzen bzw. nach langer Zeit) und der unrelaxierte (hochfrequente) Modul E_u auf. Der Unterschied zwischen relaxiertem und unrelaxiertem Modul, δE wird Moduldefekt und die normierte Größe Δ Relaxationsstärke genannt:

$$\Delta = \frac{E_u - E_r}{E_r} = \frac{\delta E}{E_r} \quad (1)$$

Wenn eine Spannung σ an das in Abb. 1c) modellierte Material angelegt wird, antwortet das Dämpfungsglied auf diese Beanspruchung verzögert. Die Differentialgleichung eines anelastischen Standardfestkörpers ist gegeben durch [Lak99]:

$$\sigma + \tau_\varepsilon \dot{\sigma} = E_r \varepsilon + E_u \tau_\varepsilon \dot{\varepsilon} \quad (2)$$

mit $\tau_\varepsilon = \frac{\eta}{\delta E}$ Relaxationszeit bei konstanter Dehnung ε . Dabei ist η die Viskosität.

Bei harmonischer Dehnungsanregung mit der Frequenz ω ergibt sich aus der Differentialgleichung der komplexe Elastizitätsmodul:

$$\begin{aligned} E'(\omega) &= E_u - \frac{\delta E}{1 + \omega^2 \tau_\varepsilon^2} \\ E''(\omega) &= \delta E \frac{\omega \tau_\varepsilon}{1 + \omega^2 \tau_\varepsilon^2} \end{aligned} \quad (3)$$

Auf Grund der Anelastizität von Werkstoffen tritt eine Phasenverschiebung Φ zwischen Spannung und Dehnung auf. Die Phasenverschiebung macht sich für mechanische Resonatoren als Dämpfung, d.h. eine Abnahme der Schwingungsamplitude bemerkbar. Als Relaxationszeit τ nimmt man das geometrische Mittel der Relaxationszeiten bei konstanter Dehnung τ_ε und bei konstanter Spannung τ_σ . Damit und mit den Debye-Gleichungen (3) gilt für den Phasenwinkel:

$$\tan \Phi(\omega) = \frac{E''(\omega)}{E'(\omega)} = \frac{\Delta}{(1 + \Delta)^{1/2}} \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (4)$$

mit der Relaxationsstärke Δ aus Gleichung (1). Als Funktion der Frequenz ergibt sich für den oben beschriebenen anelastischen Standardfestkörper ein Maximum für die Dämpfung bei $\omega \cdot \tau = 1$, ein sogenannter Debye-Peak. Für den Fall kleiner Dämpfung, $\Delta \ll 1$ ($\delta E \ll E_r$), kann

$$\tan \Phi \approx \Phi \approx \Delta \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \approx \frac{\delta}{\pi} \approx Q^{-1} \quad (5)$$

geschrieben werden, wobei $\delta = \ln(A_n/A_{n+1})$ (A_n, A_{n+1} sind die aufeinanderfolgenden Amplituden der Schwingung) das logarithmische Dekrement und Q^{-1} die Güte des resonanten Systems ist.

In der mechanischen Spektroskopie wird oft die Temperaturabhängigkeit gemessen und nicht die Frequenzabhängigkeit. Für eine vollständige Charakterisierung wird aber die Frequenz- und Temperaturabhängigkeit benötigt. Die Bewegung der für die Relaxationsprozesse verantwortlichen mikrostrukturellen Defekte sind meist entsprechend dem Arrhenius-Gesetz thermisch aktiviert. Die Frequenz der Sprünge zwischen zwei Gleichgewichtszuständen ist gegeben durch:

$$\nu = \nu_0 \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G_0}{kT}\right) \quad (6)$$

Dabei ist ν_0 die Anlauffrequenz und gibt die Anzahl der Sprünge pro Sekunde wieder, mit der der Defekt versucht die Energiebarriere ΔG_0 zu überwinden. Der Exponentialterm zeigt die Wahrscheinlichkeit aller Versuche und ν bedeutet die Anzahl der gelungenen Sprünge pro Sekunde bei der Temperatur T . Die Relaxationszeit τ des Prozesses hat die Bedeutung der Zeitverzögerung zwischen zwei aufeinander folgenden Sprüngen:

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{\Delta G_0}{kT}\right) = \nu^{-1} \quad (7)$$

mit $\tau_0 = \nu_0^{-1}$ Relaxationszeit im Grenzfall ($\Delta G_0 \rightarrow 0$), die näherungsweise als konstant angenommen wird.

Bei der mechanischen Spektroskopie wird eine kleine oszillierende Spannung angewendet, die den Energiezustand aus dem Gleichgewicht bringt, während einer Halbperiode in eine Richtung und während der zweiten Halbperiode in die andere Richtung. Infolgedessen wird die zu überwindende Energiebarriere ΔG etwas kleiner als ΔG_0 . Sie wird freie Aktivierungsenergie (G_{akt}) des Systems genannt. Wenn die Entropieänderung ΔS vernachlässigt werden kann, ist die Aktivierungsenergie G_{akt} gleich der Aktivierungsenthalpie H_{akt} .

Die Aktivierungsenthalpie H_{akt} und die Relaxationszeit τ_0 können aus der Verschiebung des Dämpfungsmaximums über der Temperatur bei Messungen mit verschiedenen Frequenzen bestimmt werden.

Wenn der Relaxationsprozeß durch einen einzigen Debye-Peak hervorgerufen wird, d.h. praktisch ist nur eine Relaxationszeit am Mechanismus beteiligt, kann die Aktivierungsenthalpie auch aus der Breite des Peaks ermittelt werden [San01]:

$$\Delta(T^{-1}) = 2.635 \cdot \frac{k}{H_{akt}} \quad (8)$$

Eine andere Möglichkeit der Bestimmung der Aktivierungsenthalpie besteht in der Verwendung der sog. Marx-Wert-Beziehung. Diese Gleichung wird meist benutzt, wenn nur eine einzige Frequenz f_m und Peaktemperatur T_m vorliegen:

$$H_{akt} = RT_m \cdot \ln\left(\frac{kT_m}{hf_m}\right) + T_m \Delta S \quad (9)$$

Dabei sind R und h die Gas- bzw. Planck-Konstante und $\Delta S \approx 1.1 \cdot 10^{-4} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$.

Frequenz- und Temperaturänderungen sind nicht völlig äquivalent, da bei anelastischen Effekten die Höhe des entsprechenden Peaks temperaturabhängig sein kann. Das kann im Extremfall dazu führen, daß der Effekt trotz Temperaturvariation bei einer Frequenz zu beobachten ist, bei einer anderen, weit entfernten Frequenz jedoch auf Grund der Meßempfindlichkeit nicht mehr detektiert werden kann.

Je nach Frequenzbereich muß in der mechanischen Spektroskopie ein passendes Meßverfahren gewählt werden. Für niedrige Frequenzen (zwischen 10^{-4} und 10 Hz) benutzt man subresonante Verfahren [Riv01], bei denen direkt die Spannungsdehnungskurve aufgenommen oder mit den erzwungenen Schwingungen die Dämpfung bei konstanter Temperatur ermittelt wird. Für den Frequenzbereich zwischen 10^{-2} und 10^5 Hz verwendet man resonante Verfahren [Now72], um die innere Reibung als Funktion der Temperatur zu bestimmen. Diese resonanten Apparaturen funktionieren mit ziemlich hoher Empfindlichkeit und Präzision. Das Verlustspektrum zeigt einen mit der Temperatur ansteigenden thermischen Untergrund, der für die weiteren Untersuchungen abgezogen werden kann. Höhere Frequenzen bis 10^9 Hz können durch laufende akustische Wellen untersucht werden [Gre01a].

Bei realen Materialien zeigen die Relaxationsmechanismen oft keine einzelnen Debye-Peaks. Statt dessen können entweder Dämpfungspeaks mit verschiedenen Relaxationszeiten überlagert sein, ein viel breiterer Relaxationspeak vorhanden sein oder eine Überlagerung von zwei oder mehreren kontinuierlichen Relaxationspeaks vorliegen. Die Zerlegung der Dämpfung in eine Verteilung von Relaxationsstärken für jede Aktivierungsenergie und Relaxationszeit ist nicht eindeutig; meist können aber eine feste Relaxationszeit τ_0 und eine kontinuierliche Funktion für die Relaxationsstärke in Abhängigkeit von der Aktivierungsenergie angenommen werden.

Die Relaxationsmechanismen sind auf einige bestimmte Defekte im Material beschränkt. Die Relaxationsstärke ist von der Konzentration der Defekte und der Stärke eines einzelnen Defektes abhängig. Die Bewegung der Defekte ist zumeist thermisch aktiviert. Dies ist der Grund dafür, daß Anelastizitätsmessungen unter kontinuierlicher Temperaturvariation so beliebt zur Untersuchung der Defektstruktur von Festkörpern sind. Durch Veränderung der Temperatur von tiefen Werten bis dicht unterhalb des Schmelzpunktes erhält man so alle defektbedingten anelastischen thermisch aktivierten Effekte, die sich in Form von Dämpfungspeaks auf der Temperaturachse bemerkbar machen. Im folgenden werden die wichtigsten Dämpfungsmechanismen, die auch bei den Messungen in dieser Arbeit beobachtet worden sind, erläutert.

2.2 Dämpfung durch Punktdefekte

Alle existierenden Kristallfehler wie Leerstellen, substitutionell und interstitiell gelöste Mischkristallatome, Versetzungen, Korn-, Zwillings- und Phasengrenzen, Blochwände in ferromagnetischen Materialien können innere Reibung in metallischen Werkstoffen auslösen. Punktdefekte, Verunreinigungen im Material, die auf einigen atomaren Abständen lokalisiert sind, führen zu einer kleinen Kontraktion bzw. Dehnung des Materials im Vergleich zum perfekten Material. Die Anwesenheit der Punktdefekte zerstört die Translationssymmetrie. Der Kristall kann als ein großes Molekül betrachtet werden, dessen Punktsymmetrie Defektsymmetrie genannt wird, die gleich oder kleiner sein kann als die des perfekten Kristalls. Durch veränderte Kristallsymmetrie kann eine mechanische Verformung des Kristalls eine kleine Energieaufspaltung zwischen verschiedenen möglichen Positionen des Defektes relativ zur Richtung und zum Wert der mechanischen Spannung erzeugen. Diese erzeugt zusätzlich eine elastische Verzerrung und in Analogie zur dielektrischen Spektroskopie wird ein solcher Defekt, der durch die mechanische Spannung eine bevorzugte Richtung annimmt, elastischer Dipol genannt. Die anelastische Relaxation bei Reorientierung der elastischen Dipole lässt sich ganz analog zur dielektrischen Relaxation (Reorientierung) der elektrischen Dipole im elektrischen Feld betrachten.

Anelastische Relaxation, die allein durch Punktdefekte hervorgerufen wird, kann nur durch Umgruppierung von Symmetriedefekten verursacht werden, deren Symmetrie kleiner ist als die des Kristallgitters. Die Relaxationskonstante dieser diffusionsbedingten Umgruppierung ist gegeben durch: $\tau = \alpha \cdot a^2 / D$, wobei a die Gitterkonstante, D der Diffusionskoeffizient und α eine symmetrie-, und gitterabhängige Konstante ist. Die exponentielle Temperaturabhängigkeit der Zeitkonstanten ergibt sich direkt reziprok aus der des Diffusionskoeffizienten. Diese Art von Relaxation ist wie die Diffusion thermisch aktiviert. Die zur Reorientierung nötigen atomaren Bewegungen sind oft vergleichbar mit den Einzelschritten der Diffusionswege. Für die Relaxationsstärke von Punktdefekten bei der Umordnung von Symmetriedefekten gilt [Now72]: $\Delta = \beta E (C_0 V_0 / kT) (\delta\lambda)^2$, C_0 ist die Konzentration der Symmetriedefekte, V_0 ist das Molekularvolumen und $\delta\lambda$ die Differenz in der Dehnung pro Molanteil von Defekten in zwei Richtungen, β hat als Geometriefaktor einen Wert zwischen 0 und 1 und E ist der Elastizitätsmodul. Bei stark gestörten Kristallen oder in amorphem Material sind die Energiebarrieren abhängig von der Umgebung, wobei keine scharfe Aktivierungsenergie, sondern eine Verteilung von Aktivierungsenergien zu erwarten ist.

Der Snoek- und der Zener-Effekt sind die wichtigsten und stärksten Effekte von Punktdefekten in Metallen, die Anelastizität bewirken können. Die Relaxation kann mit der interstitiellen Diffusion oder im Fall der substitutionellen Atomen mit der Selbstdiffusion verbunden werden. Einzelne Leerstellen oder substitutionelle Fremdatome können nur in Kristallsystemen geringer Symmetrie, also meist in Ionenkristallen oder Oxidkeramiken, zu anelastischen Wirkungen führen. Atome auf Zwischengitterplätzen können auch in hcp-Metallen (hexagonal dichtester Kugelpackung) Anelastizität bewirken. Im folgenden werden der Snoek- und Zener-Effekt, die für die Messungen interessant sind, detailliert erläutert.

2.2.1 Snoek-Relaxation

Interstitiell gelöste Fremdatome geringer Konzentration in bcc-Kristallen (kubisch raumzentrierten Gittern) führen zu einer stark anisotropen Dehnung des Gitters. Ist die Relaxation durch die spannungsinduzierte Diffusion dieser Zwischengitteratome verursacht, spricht man vom Snoek-Effekt. Die Zwischengitteratome in bcc-Metallen erzeugen einen elastischen *Dipol mit tetragonaler Symmetrie*. Abb. 2 zeigt das atomare Modell der Zwischengitterplätze in bcc-Metallen [Wel01]. Die interstitiellen Fremdatome können entweder die Oktaeder- (Abb. 2a) oder die Tetraederplätze (Abb. 2b) besetzen, beide haben tetragonale Defektsymmetrie. Die Untersuchung der Anisotropie des Snoek-Effekts ermöglicht nicht zwischen den beiden Zwischengitterbesetzungen zu unterscheiden. Die Oktaederplätze in Abb. 2a) sind mit 1, 2 und 3 gekennzeichnet. Es sind drei Gruppen von kristallographisch äquivalenten Plätzen mit der tetragonalen Achse parallel zur kubischen Achse vorhanden.

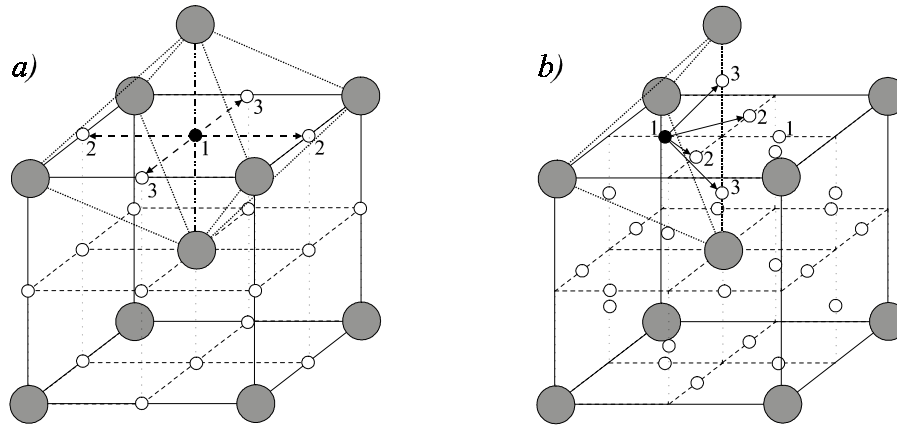


Abb.2: Das atomare Modell für die Snoek-Relaxation in bcc-Metallen mit Zwischengitteratomen auf a) Oktaederplätzen und b) Tetraederplätzen.

Die Relaxationsamplituden δE^{-1} und δG^{-1} für den Young- und den Schermodul sind stark abhängig von der Orientierung des tetragonalen elastischen Dipols zu den kristallographischen Achsen [Wel01]:

$$\begin{aligned}\delta E^{-1} &= \frac{2}{9} \cdot \frac{V_0 C_0}{kT} (\delta\lambda)^2 \cdot (1 - 3\Gamma) \\ \delta G^{-1} &= \frac{4}{3} \cdot \frac{V_0 C_0}{kT} (\delta\lambda)^2 \cdot \Gamma\end{aligned}\tag{10}$$

Dabei ist $\Gamma = \cos^2\alpha \cdot \cos^2\beta + \cos^2\beta \cdot \cos^2\gamma + \cos^2\gamma \cdot \cos^2\alpha$ ein Parameter (von 0 bis 1/3), der von dem Winkel (α , β , γ) zwischen longitudinaler Spannung und den kubischen Achsen abhängt.

2 Theoretische Grundlagen

Mit Gleichung (10) und dem reziproken Young- und dem Schermodul kann man die Relaxationsstärke Δ_E und Δ_G für die Biegung bzw. Scherung berechnen:

$$\begin{aligned}\Delta_E &= \frac{\delta E^{-1}}{E^{-1}} \\ \Delta_G &= \frac{\delta G^{-1}}{G^{-1}}\end{aligned}\tag{11}$$

Der Young- und Schermodul hängen im kubischen Gitter auch von der Nachgiebigkeitskonstanten S_{11} , S_{12} und S_{44} und dem Orientierungsparameter Γ ab. Dadurch ist auch die Relaxationsstärke stark von diesen materialspezifischen elastischen Konstanten beeinflusst.

$$\begin{aligned}E^{-1} &= S_{11} - 2 \cdot (S_{11} - S_{12} - S_{44}/2) \cdot \Gamma \\ G^{-1} &= S_{11} + 4 \cdot (S_{11} - S_{12} - S_{44}/2) \cdot \Gamma\end{aligned}\tag{12}$$

Im Grenzfall, d.h. für $\langle 100 \rangle$ und $\langle 111 \rangle$ -Richtung, ergibt sich zum Beispiel für die Relaxationsstärke Δ_E (siehe Abb. 3a):

$$\begin{aligned}\Delta_E^{100} &= \frac{2}{9} \cdot \frac{V_0 C_0}{kT} \cdot E_{100} \cdot (\lambda_1 - \lambda_2)^2 \\ \Delta_E^{111} &= 0\end{aligned}\tag{13}$$

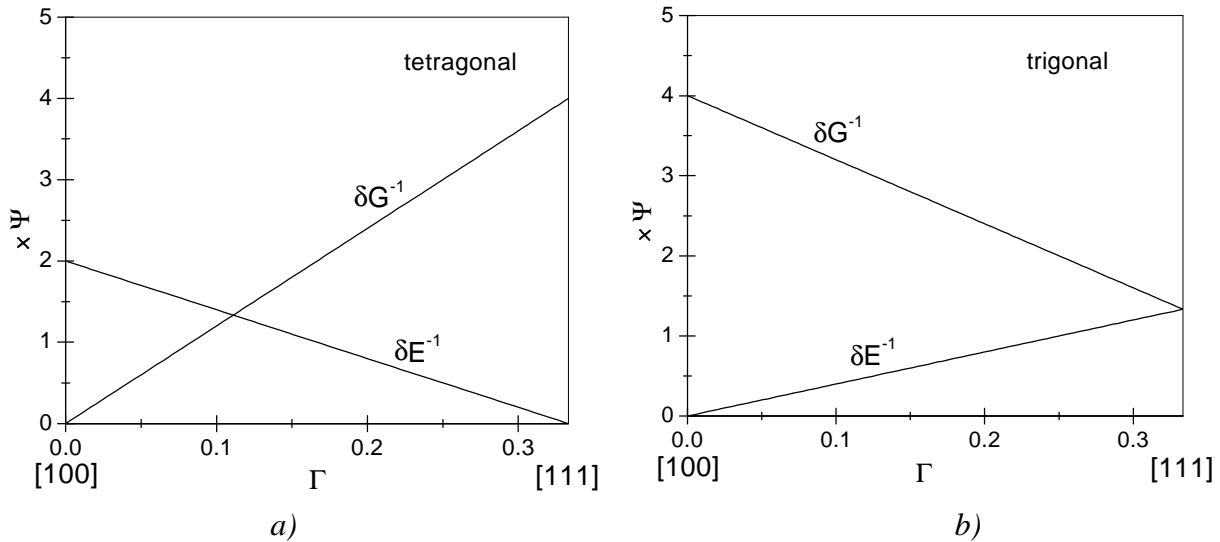


Abb. 3: Abhängigkeit der Relaxationsamplituden δE^{-1} und δG^{-1} vom Orientierungsparameter Γ (siehe Gleichung 10) im Fall der tetragonalen (a) und trigonalen (b) Defektsymmetrie. $\Psi = (C_0 V_0 / 9kT)(\delta\lambda)^2$.

Die Sprungweiten zwischen benachbarten Plätzen für den Oktaeder (o)- und Tetraederplatz (t) sind unterschiedlich, so ist der Diffusionskoeffizient D der o-o -Sprünge zweimal größer als der der t-t -Sprünge. Es gilt für die Relaxationszeit des Prozesses für die o-o -Sprünge [Now72]:

$$\tau = \frac{1}{36} \cdot \frac{a^2}{D} \quad (14)$$

Der Snoek-Effekt ist extensiv zur Messung der interstitiellen Diffusion in bcc-Metallen bei geringen Temperaturen benutzt worden. Außerdem eignet er sich zur Bestimmung der Konzentration und zum Nachweis der unterschiedlichen Zwischengitteratome, da die Snoek-Peaks sich auf der Temperaturachse an unterschiedlichen Stellen zeigen. Dabei ist besonders wertvoll, daß nur der in fester Lösung befindliche Anteil der Zwischengitteratome gemessen wird. Die Relaxationsstärke Δ ist gemäß Gleichung (10) und (11) proportional zur Konzentration C_0 : $Q_m^{-1} \equiv \Delta/2 = A \cdot C_0$ (Q_m^{-1} ist der Dämpfungswert im Peakmaximum). Messungen an Einkristallen ermöglichen die Ermittlung des Dipol-Formfaktors (Shape-Faktors) des elastischen Dipols $\delta\lambda = |\lambda_1 - \lambda_2|$, wenn die Konzentration der Zwischengitteratome bekannt ist. Im Gegensatz zu Einkristallen kann die Relaxationsstärke für Polykristalle theoretisch nicht berechnet werden, die gemessene Größe spiegelt den Durchschnittswert der Relaxationsstärke aller Körner wider.

In der vorliegenden Arbeit ist die spannungsinduzierte Diffusion der Kohlenstoff-Zwischengitteratome (Snoek-Effekt) in Fe₃Al-Ein- und Polykristallen untersucht worden. Die Messungen zeigen die erwartete Änderung des Snoek-Peaks. Die Aktivierungsenthalpie des Prozesses ist wegen der elastischen und chemischen Wechselwirkung zwischen Al- und C-Atomen größer als die in reinem Fe-C. Auf weitere Details dieses Prozesses wird an anderer Stelle (siehe Kapitel 4) eingegangen werden.

2.2.2 Zener-Relaxation

Wie schon erläutert, ist die Anwesenheit von Defekten mit geringerer Symmetrie als die des Kristalls eine Bedingung für die anelastische Relaxation. Isolierte Leerstellen und substitutionelle Atome (Gitteratome) verursachen keine mechanische Relaxation, selbst wenn sie eine lokale Spannung erzeugen. Eine derartige Spannung hat die gleiche Symmetrie wie das Kristallgitter. Wenn die Verunreinigungen in genügender Konzentration vorliegen oder wenn die Bindungskraft zwischen ihnen groß genug ist, können diese paarweise oder in großen Clustern verbunden sein. Dadurch entsteht eine anisotrope Spannung, die mechanische Relaxation erzeugen kann. Zum Beispiel kann in Mischkristallen durch den Paarbildungsmechanismus substitutionell gelöster Atome eine Ausrichtung der Paare in die Spannungsrichtung oder senkrecht zu ihr erzeugt werden. Diesen Effekt nennt man Zener-Relaxation.

Für kleine Konzentration der Mischkristallatome ergibt sich eine quadratische Abhängigkeit der Relaxationsstärke von der Konzentration. In hochlegierten Metallen verliert der Begriff

der spannungsinduzierten Umordnung von Mischkristallatompaares seinen Sinn und man spricht von einer spannungsinduzierten gerichteten Nahordnung [Now72].

In bcc-Metallen erzeugen die nächst-benachbarten Mischkristallatompaares einen *trigonalen Dipol*, somit sind die Relaxationsamplituden δE^{-1} und δG^{-1} gegeben durch die Gleichungen [Wel01]:

$$\begin{aligned}\delta E^{-1} &= \frac{4}{9} \cdot \frac{V_0 C_0}{kT} (\delta \lambda)^2 \cdot \Gamma \\ \delta G^{-1} &= \frac{4}{9} \cdot \frac{V_0 C_0}{kT} (\delta \lambda)^2 \cdot (1 - 2\Gamma)\end{aligned}\tag{15}$$

Die Relaxationsstärke Δ hängt stark von der kristallographischen Richtung der Belastung ab. Im Gegensatz zum Snoek-Effekt verschwindet sie bei der Biegeschwingung für $\langle 100 \rangle$ -Richtung und ist für $\langle 111 \rangle$ maximal (siehe Abb. 3b):

$$\begin{aligned}\Delta_E^{100} &= 0 \\ \Delta_E^{111} &= \frac{4}{9} \cdot \frac{V_0 C_0}{kT} \cdot E_{111} \cdot (\lambda_1 - \lambda_2)^2\end{aligned}\tag{16}$$

Eine bemerkenswerte Eigenschaft der Zener-Relaxation ist die Breite des Peaks, die beinahe einer einzigen Relaxationszeit, auch bei hochlegierten Metallen, entspricht. Zum Beispiel beträgt für Fe-26.28 at.% Al die Halbwertsbreite des Zener-Peaks $\Delta(T^{-1}) = 0.0001$; damit ist der Peak nur etwa 4% breiter als ein Debye-Peak.

Auch andere Paarbildungen, wie Paare aus Leerstellen oder interstitiell gelösten Atomen, können Dämpfung verursachen. Paare aus Zwischengitteratomen und Leerstellen entstehen nur bei sehr tiefen Temperaturen durch Bestrahlung, rekombinieren sehr schnell und liefern in Metallen sehr kleine Effekte. Doppelleerstellen und Paare aus Leerstellen und substitutionellen Mischkristallatomen haben in Metallen eine nur sehr geringe Konzentration und können daher ebenfalls nur sehr kleine Effekte verursachen. Paare aus interstitiellen Fremdatomen führen zu einem Dämpfungspeak, der den Snoek-Peak überlagert. Einige Paarbildungsmechanismen (Doppelleerstellen, Leerstellen – Zwischengitteratom) können von anderen Dämpfungsmechanismen (Versetzungsmechanismen) nicht unterschieden werden. Da sich praktisch jedes Paar von Defekten reorientieren kann, ist eine große Zahl weiterer Dämpfungsmechanismen möglich.

2.3 Dämpfung durch Versetzungen

Als nicht atomare Defekte können Versetzungen Dämpfung verursachen. Im Gegensatz zu den Punktdefekten handelt es sich hier um relativ wenige, stark an die Spannung gekoppelte Defekte. Die Bewegung einer Versetzung im Festkörper ist immer mit einer mikroskopischen Dehnung verbunden. Die Bewegung kann durch Gleiten ("glide") der Versetzungen auf der von Gleitlinie und Burgersvektor definierten Ebene stattfinden, oder durch Klettern ("climb"), indem die Versetzung die Gleitebene verläßt. Der diskrete Charakter des Kristalls führt zu einer Barriere, die die Bewegung der Versetzung entlang einer kristallographischen Richtung behindert. Damit die Versetzung diese Barriere überwinden kann, muß eine Spannung (Peierls-Spannung) angelegt werden. Die Versetzungsenergie ändert sich mit der Verschiebung eines Versetzungssegments periodisch zwischen zwei Energiepositionen (Peierls-Tal und Peierls-Hügel). Wechselt eine Versetzung auf einem Teil ihrer Länge ins benachbarte Peierls-Tal, so nennt man den Übergang eine "Kinke". Eine auf der Gleitebene in beliebiger Richtung liegende Versetzung kann als eine Aufeinanderfolge von Kinken ("kinked structure") betrachtet werden.

Die Dynamik der Versetzungen hängt vom Wert der Peierls-Spannung ab. Die Versetzungsbewegung parallel zu den Peierls-Tälern ist durch Kinkmobilität (KM) geregelt, während die Bewegung senkrecht zu Peierls-Tälern durch Kinkpaarbildung (KPF) und die nachfolgende Seitwärts-Bewegung der Kinken entlang der Versetzung bewirkt wird.

Das Aktivierungsvolumen V der Kinkbewegung ergibt sich aus der Verringerung der Aktivierungsenergie G mit der wirkenden Spannung σ : $V \equiv - \partial G / \partial \sigma \big|_{T=\text{konst.}}$. V nimmt kleine Werte an, infolgedessen ist die Aktivierungsenergie unempfindlich auf innere Spannungen und andere komplizierte Effekte. Das heißt, daß die Verbreiterung des Relaxationspeaks von der Verteilung des präexponentiellen Faktors der Relaxationszeit und nicht von der Verteilung der Aktivierungsenergie herrühren kann. Die Relaxationszeit des Kinkpaarbildungsmechanismus ist um einige Größenordnungen kleiner als die des Kinkbewegungsprozesses. Die Spannungsabhängigkeit des Aktivierungsvolumens erlaubt zwischen den beiden Mechanismen zu unterscheiden.

In den meisten Fällen dominieren Wechselwirkungen zwischen den Versetzungen und Verunreinigungen über die bisher besprochenen Effekte des reinen Kristallgitters. Die Wechselwirkungen zwischen den Versetzungen und Punktdefekten sind die wichtigsten Ursachen der mechanischen Dämpfung in Metallen [Gre01b]. Kurzreichweitige Wechselwirkungen finden statt, wenn die elektronische Struktur der Auslöser für die auftretende Kraft zwischen Punktdefekten und Versetzungen ist. In diesem Fall können nur zu den Gleitebenen sehr nahe liegende Punktdefekte mit den Versetzungen wechselwirken und eine amplitudenabhängige Dämpfung hervorrufen. Dabei spielen unterschiedliche Mechanismen eine Rolle: Losreißen der Versetzungen von den Punktdefekten auf der Versetzungslinie, Pinning-Depinning-Mechanismus durch die auf der Gleitebene verteilten Punktdefekte. Langreichweitige Effekte werden durch elastische Wechselwirkungen zwischen Punktdefekten auf Gleitebenen und Versetzungen erzeugt. Für die langreichweitigen Wechselwirkungen sind verschiedene elasti-

sche Effekte verantwortlich. Ist die Größe des Punktdefekts (interstitielle und große substitutionelle Atome, Ausscheidungen) anders als die des Gitterplatzes, führt dies zu einer lokalisierten elastischen Verzerrung des Gitters und man spricht vom Größeneffekt. Moduleffekte finden statt, wenn die elastischen Konstanten der Punktdefekte sehr verschieden von den elastischen Konstanten des Gitters sind und dadurch ein lokalisierter Unterschied in den elastischen Eigenschaften des Gitters auftritt. Moduleffekte haben einen merkbaren Einfluß, wenn der Größeneffekt vernachlässigbar klein ist. Außerdem können anisotrope Effekte auftreten, wenn der Punktdefekt für eine anisotrope elastische Verzerrung im Gitter verantwortlich ist (interstitielle Verunreinigungen in bcc-Metallen wie H, C, N, O).

Punktdefekte, die sich in der Nähe oder auf der Gleitebene befinden und eine kleine diffusionsbedingte Mobilität haben, wechselwirken stark mit der Versetzung und können bei einer hinreichend langsamen Bewegung der Versetzung mitgeschleppt werden. Dieser Dragging-Mechanismus ist in Abb. 4a) skizziert. Die Versetzungen sind durch die Punktdefekte stark gepinnt und die angelegte Spannung σ erzeugt eine Wölbung der Versetzungslinie. Die effektive Kraft, die auf jeden Punktdefekt ausgeübt wird, ergibt sich aus: $f_{\text{eff}} = b \cdot \bar{l} \cdot \sigma$, wo b die Größe des Burgersvektors, \bar{l} der mittlere Abstand zwischen Punktdefekten ist. Diese Kraft erzeugt durch Diffusion eine langsame Bewegung der Punktdefekte.

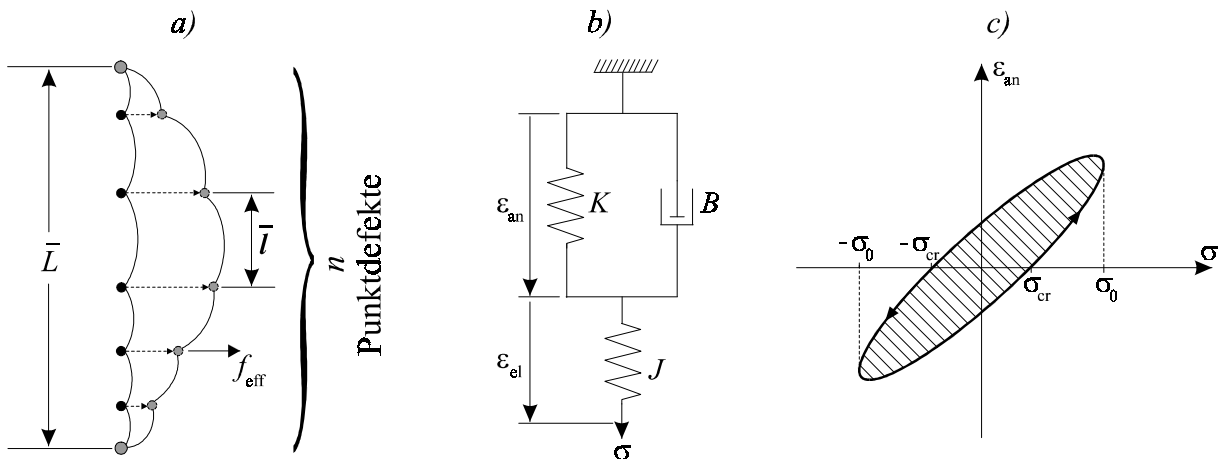


Abb. 4: a) Schematische Darstellung des Dragging-Mechanismus mit den leicht beweglichen Punktdefekten; b) Rheologisches Modell und c) anelastisches Verhalten für den Dragging-Mechanismus.

Die Gleichung der mittleren anelastischen Bewegung \bar{u} eines Versetzungssegments enthält die Rückstellkraft (aus der Tendenz zur Verkürzung der Versetzungslinie), die durch die beweglichen Punktdefekte erzeugte Dragging-Kraft und die von der angelegten Spannung abhängige Peach-Koehler-Kraft:

$$B \cdot \dot{\bar{u}} + K \cdot \bar{u} = b\sigma \quad (17)$$

K und B sind der Rückstell-, bzw. Dragging-Koeffizient. Bei einer harmonischen Dehnungsanregung ergeben sich die Dämpfung und Moduldefekt nach Gleichung (5) und (1) mit der Relaxationsstärke und Relaxationszeit [Gre01b]:

$$\Delta = \frac{\Lambda b^2 \bar{L}^2}{12\gamma J} \quad \text{und} \quad \tau = \frac{B}{K} = \frac{kT\bar{L}^2}{12\gamma\bar{l}D}, \quad (18)$$

mit Λ als Versetzungsdichte, b als Burgersvektor, γ als Linienspannung eines fest gepinnten Versetzungsbogens der mittleren Länge \bar{L} , D als Diffusionskoeffizient und J als Compliance (reziproker Modul). Wegen der statistischen Verteilung der Punktdefekte pro Versetzungssegment kommt es zu einer Verbreiterung des Relaxationspeaks, der dann aus mehreren kleinen Debye-Peaks zusammengesetzt ist.

Sollten unbewegliche Punktdefekte auf Versetzungssegmenten der mittleren Länge \bar{L} zwischen zwei Ankerpunkten verteilt sein, so können sich die Versetzungssegmente bei einer hinreichend großen Spannung von allen Punktdefekten zwischen den festen Ankerpunkten losreißen (z.B. durch Versetzungsreaktionen; meist thermisch aktiviert) (Abb. 5a). Bei statistischer Verteilung der Punktdefekte reißt der größte Bogen zuerst („Unzipper“-Effekt).

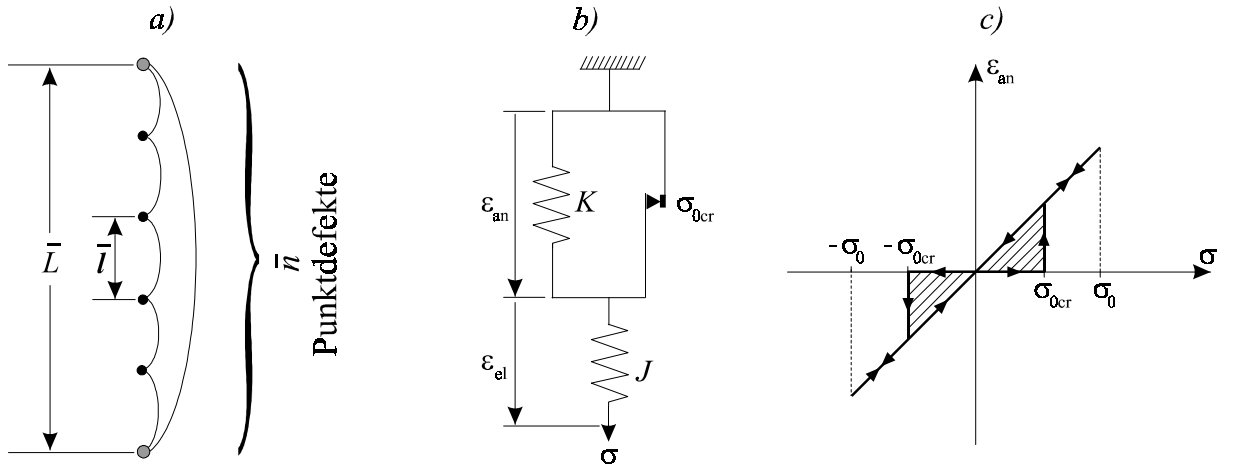


Abb. 5: a) Schematische Darstellung des Losreißens eines Versetzungssegments (mittlere Länge \bar{L}) von einer Reihe lokalisierter, immobiler Punktdefekte der mittleren Länge \bar{l} ; b) Entsprechendes rheologisches Modell und c) hysteretische Antwort der anelastischen Dehnung.

Dieser Mechanismus erfolgt, wenn die Amplitude σ_0 der periodisch angelegten Spannung größer wird als ein kritischer Wert σ_{0cr} , der von Hinderniskraft und Segmentlänge abhängt. Das Losreißen kann im rheologischen Modell mit einem lokalisierten Reibglied modelliert werden (Abb. 5b). Die Hystereseschleife ist jetzt durch einen plötzlichen Anstieg vom gepinnten zu freien Zustand ($\sigma = \sigma_{0cr}$) verursacht (Abb. 5c). Danach ist die anelastische Dehnung

wegen der Versetzung vernachlässigbar klein, sie ist durch die Linienspannung kontrolliert. Die ϵ_{an} - σ -Hysterese läßt die Ermittlung von Dämpfung und Moduldefekt zu [Gre01b]:

$$Q^{-1} = \begin{cases} \frac{\Delta}{\pi} \left(\frac{\sigma_{0cr}}{\sigma_0} \right)^2 \\ 0 \quad (\text{wenn } \sigma_0 < \sigma_{0cr}) \end{cases} \quad \text{und} \quad \frac{\delta J}{J} = \begin{cases} \Delta \\ 0 \quad (\text{wenn } \sigma_0 < \sigma_{0cr}) \end{cases} \quad (19)$$

mit der Relaxationsstärke Δ gegeben durch Gleichung (18).

Die Dämpfung, verbunden mit dem Losreißen der Versetzungssegmente von einer Reihe von Hindernissen, ist von der Amplitude der Messung σ_0 abhängig und gleichzeitig von der Frequenz unabhängig. Für eine genaue Berechnung der Dämpfung muß die statistische Verteilung der Hindernisse auf den Versetzungssegmenten berücksichtigt werden. Die Dämpfung wird dann glatter, zusammengesetzt aus einer kontinuierlichen Verteilung von individuellen steilen Dämpfungskurven (siehe Gleichung 19). Bei statistischer Verteilung von Hindernissen auf dem Versetzungsbogen ("Koehler-Verteilung") führt das spannungsbedingte Losreißen der Versetzungssegmente zu einer Dämpfung der Form [Gre01b]:

$$Q^{-1} = \frac{\Delta}{\pi} \frac{\sigma_{0cr}}{\sigma_0} \exp\left(-\frac{\sigma_{0cr}}{\sigma_0}\right) \quad (20)$$

Die Auftragung von $\ln(\sigma_0 \cdot Q^{-1})$ über $1/\sigma_0$ ("Granato-Lücke-Plot") ergibt eine Gerade im Fall lokalisierter Hindernisse.

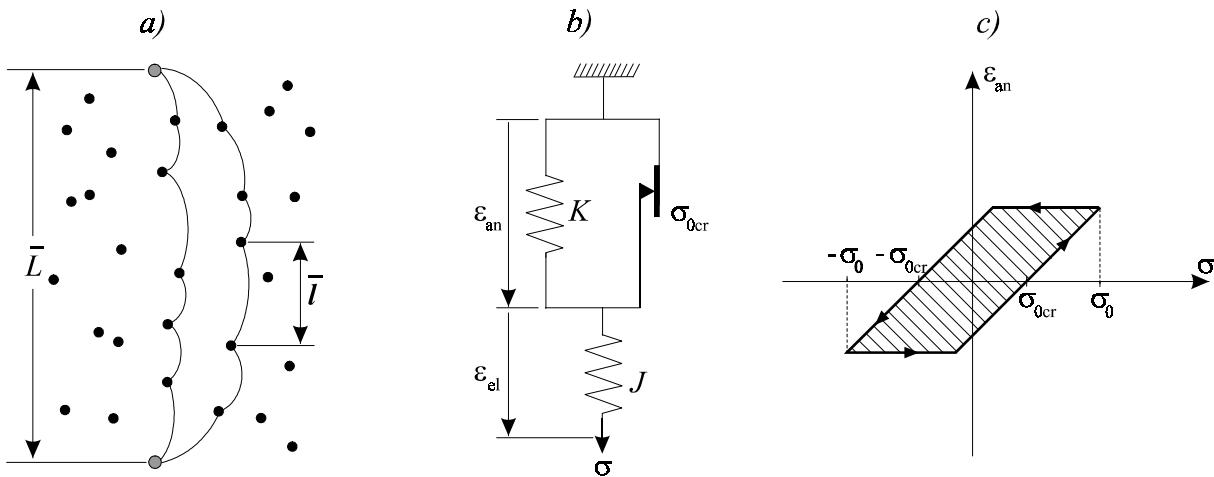


Abb. 6: a) Schematische Darstellung des Pinning-Depinning-Prozesses im Fall einer Wolke nicht- lokalisierter Punktdefekte; b) Rheologisches Modell und c) hysteretisches Verhalten.

Im Verzerrungsfeld der Versetzungen kann sich bei hinreichender Konzentration eine "Wolke" von Fremdatomen ansammeln ("Cottrell-cloud"). Im Fall einer Wolke nicht-lokalisierter (statistisch verteilter), immobilisierter Punktdefekte auf der Gleitebene bewegen sich die Versetzungssegmente bei einer hinreichend großen Spannung σ durch aufeinanderfolgendes Pinning und Depinning (Abb. 6a). Der Bewegungsmechanismus findet statt, wenn die Amplitude σ_0 der angelegten periodischen Spannung größer wird als die zum Depinning der Versetzung von Punktdefekten nötige kritische Amplitude σ_{0cr} .

Die Bewegung der Versetzungssegmente durch eine Wolke von Hindernissen kann mit Hilfe eines nicht-lokalisierbaren Reibgliedes im rheologischen Modell dargestellt werden (Abb. 6b). Die Hystereseanantwort ist zusammengesetzt aus zwei Geraden mit einer Steigung abhängig von der Linienspannung auf Versetzungssegmente der mittleren Länge \bar{L} sowie von zwei waagerechten Abschnitten, deren Länge von der kritischen Spannungsamplitude σ_{0cr} abhängt. Aus der ϵ_{an} - σ -Hystereseschleife läßt sich die Dämpfung und der Moduldefekt berechnen:

$$Q^{-1} = \begin{cases} \frac{4\Delta}{\pi} \frac{\sigma_{0cr}}{\sigma_0} \left(1 - \frac{\sigma_{0cr}}{\sigma_0}\right) \\ 0 \quad (\text{wenn } \sigma_0 < \sigma_{0cr}) \end{cases} \quad \text{und} \quad \frac{\delta J}{J} = \begin{cases} \Delta \left(1 - \frac{\sigma_{0cr}}{\sigma_0}\right) \\ 0 \quad (\text{wenn } \sigma_0 < \sigma_{0cr}) \end{cases} \quad (21)$$

Die Granato-Lücke-Auftragung für die Bewegung der Versetzungen innerhalb von Wolken von statistisch verteilten immobilisierenden Punktdefekten auf der Gleitebene ergibt eine gekrümmte Kurve.

In folgenden werden einige Beispiele für die Versetzungsmechanismen in bcc-Metallen dargestellt. Die Hasiguti-Relaxation in fcc-Metallen (kubisch flächenzentrierten Gittern) tritt nach Kaltumformung oder Bestrahlung auf und ist durch den Dragging-Mechanismus der Punktdefekte auf Versetzungslinien verursacht. Die Snoek-Köster-Relaxation in bcc-Metallen rührt von der Dragging-Bewegung der interstitiellen Fremdatome durch Kinken her.

2.3.1 Snoek-Köster-Relaxation

Der plastisch verformte Zustand von Metallen hat eine komplexe Defektstruktur. Punktdefekte und komplexe Versetzungsstrukturen werden durch die Verformung erzeugt. Ein Dämpfungspeak in verformten Metallen kann von Punktdefekten selbst, von Versetzungen oder von der Wechselwirkung zwischen Punktdefekten und Versetzungen hervorgerufen werden. Eine Möglichkeit der thermischen Aktivierung ist, daß nicht der Versetzungsbogen, sondern die ihn pinnenden Punktdefekte thermisch aktiviert bewegt werden, und sie einem sich ausbauenden Versetzungsbogen nachdiffundieren. Handelt es sich dabei um Zwischengitterfremdatome in bcc-Gittern, spricht man vom Kaltumformungseffekt. Im englischen Sprachbereich bezeichnet man diese Relaxationserscheinung in verformten Metallen als "cold-work peak", nach einem Vorschlag von Nowick und Berry [Now72] benutzt man jetzt die Bezeichnung

"Snoek-Köster-Relaxation" (SKR). Vom Snoek-Effekt unterscheidet er sich dadurch, daß er nur in kaltverformten Metallen und bei höheren Temperaturen auftritt. Die interstitiellen Fremdatome, die an Versetzungen gebunden sind, sind bei hinreichend tiefen Temperaturen unbeweglich und die Anwendung einer Schubspannung verursacht keine Bewegung der Versetzungen. Bei Temperaturen oberhalb der Peaktemperatur bewegen sich die Fremdatome und Versetzungen in Phase mit der Spannung und bewirken wiederum keine Dämpfung. Im Temperaturbereich des Peaks ist die Dämpfung mit einer verzögerten Diffusionsbewegung der interstitiellen Fremdatome hinter den Versetzungen her verbunden. Die anelastische Dehnung rührt von der Änderung der Ausrichtung von Zwischengitteratomen her, wenn sie von den Versetzungen zu den angrenzenden Plätzen mitgeschleppt werden. Die Relaxationsstärke steigt zunächst linear mit der des Snoek-Effekts und bleibt dann konstant. Der Wert, bei dem das einsetzt, hängt vom Grad der Kaltverformung bzw. von der Versetzungsdichte ab [Kös54]. Abhängig von der Dichte der Versetzungen und Zwischengitteratome findet eine Absättigung der Lagen nahe dem Versetzungskern mit Zwischengittertomen statt. Nach sehr langen Alterungszeiten werden die Versetzungssegmente immer stärker gepinnt und damit immer unbeweglicher.

In früheren Zeiten ist angenommen worden, daß der anelastische Effekt nur von der Reorientierung der an der Versetzung gebundenen Zwischengitteratome hervorgerufen wird und die Versetzungsbewegung vernachlässigbar sei [Kös54]. Nach einer anderen Ansicht rührt die anelastische Dehnung nur von der Bewegung der Versetzungssegmente her, die sich abhängig von der Bewegungsrate der gelösten Zwischengitteratome auswölben können [Scho63]. Geht man davon aus, daß Versetzungsbewegung im wesentlichen über die Ausbauchung von Versetzungssegmenten zwischen zwei festen Ankerpunkten stattfindet, dann läßt sich abschätzen [Now72], daß die maximal zu erwartende Relaxationsstärke durch $\Delta = \beta \Lambda l^2$ gegeben ist, wo β eine dimensionslose Zahl zwischen 0.01 und 0.1 ist, Λ die Dichte der verankerten Versetzungen und l der durchschnittliche Abstand der Ankerpunkte ist. Das Verhalten des Snoek-Köster-Peaks beim Alterungsprozeß kann auf Grund dieser Relation interpretiert werden. Bei dem Alterungsprozeß des α -Fe wandern die Kohlenstoffatome zu den Versetzungen und es bilden sich langsam kleine Kerne von Karbid-Ausscheidungen [Kun55]. Dadurch wird die durchschnittliche Segmentlänge zwischen festen Ankerpunkten von der Alterung abhängig. Die Berechnung der Relaxationsstärke des amplitudenunabhängigen Snoek-Köster-Effekts im Fall einer einzigen Versetzung ist in [Mur61] gegeben. Die Peakgröße nimmt mit der Zunahme der Versetzungsdichte, also mit dem Kaltumformungsgrad zu.

Für den Snoek-Köster-Effekt findet man größere Aktivierungsenergien als für den Snoek-Effekt, die Bindungsenergie der Zwischengitteratome auf Plätzen nahe dem Versetzungskern ist größer als auf normalen Zwischengitterplätzen [Scho63]. Die Differenz der Aktivierungsenergien zwischen der des Snoek-Köster- und Snoek-Effekts liefert eine Abschätzung der Bindungsenergie zwischen den interstitiellen Atomen und den Versetzungen, die in guter Übereinstimmung mit anderen unabhängigen Bestimmungen dieser Größe liegt [Coc55, Kam61].

Seeger [See82a] hat der Snoek-Köster-Relaxation in bcc-Metallen die Kinkpaarbildung auf Schraubenversetzungen in einer Wolke großer Konzentration von Zwischengitteratomen zu-

geordnet. In dieser Theorie steuern die Platzwechselsprünge beweglicher Fremdatome die Versetzungsbewegung. Die Relaxation der freien Versetzung und die Relaxation der fremdstoffbeeinflussten Versetzung (SKR) läßt sich qualitativ an Hand von *Abb. 4a*) diskutieren [Tak76]. Ein Versetzungssegment mit zwei festen Ankerpunkten und Fremdatomen wird bei der Temperatur $T = 0$ K als unbeweglich angenommen. Mit ansteigender Temperatur werden zuerst die Versetzungssegmente beweglich, wenn thermisch aktivierte Bildung von Kinkpaaren einsetzt. Bei weiter ansteigender Temperatur werden die Fremdatome beweglich, und die Versetzung bewegt sich zusammen mit den Fremdatomen. Die fremdstoffgesteuerte Bewegung des Versetzungssegments ist die SKR. Die Differenz zwischen der Aktivierungsenthalpie des Prozesses und der Wanderungsenthalpie von interstitiellen Fremdatomen ergibt die Bildungsenthalpie der Kinken auf Versetzungen, die an der Snoek-Köster-Relaxation teilnehmen. Abhängig von der Absättigung der Versetzungen mit Zwischengitteratomen kann die Kinkpaarbildungsenthalpie die Bindungsenergie der Fremdatome an die Versetzungen beinhalten. Die Kinkpaarbildungsenthalpie auf Stufenversetzungen kann so klein sein, daß die langreichweitige Bewegung der interstitiellen Fremdatome bei der Temperatur der Snoek-Köster-Relaxation vernachlässigt werden kann. Ein Extremfall ist, wenn die Versetzungen sich nicht parallel zu den kristallographischen Hauptrichtungen bewegen. Die Wechselwirkung zwischen solchen Versetzungssegmenten und großen interstitiellen Fremdatomen ("Snoek-Atmosphäre") kann eine Erhöhung des Snoek-Peaks verursachen. In diesem Fall liefert die Kinkpaarbildung keinen Beitrag zur zeitlichen Änderung des Snoek-Effekts und es findet keine nennenswerte Änderung der Fremdatomkonzentration mit der Alterung statt. Infolgedessen ist zu erwarten, daß dann die Aktivierungsenthalpie des durch Versetzungen induzierten Snoek-Effekts nahe der des normalen Snoek-Effekts liegt [See82b, Rod82].

2.3.2 Weitere Dämpfungsmechanismen in bcc-Metallen

Die dreifache Symmetrie der Schraubenversetzungsachse erzeugt in bcc-Metallen eine kräftige Peierls-Barriere und bestimmt das makroskopische plastische Fließen [Wüt77]. Ähnlich wie bei der Bordoni-Relaxation, die auf die Auswirkung eines rein anelastischen Versetzungsmechanismus und auf thermisch aktivierte Kinkpaarbildung und -bewegung zurückzuführen ist und die in reinen fcc-Metallen beobachtet werden kann, werden in bcc-Metallen zwei Mechanismen gefunden: ein Tieftemperaturpeak verbunden mit Kinkpaarbildung (KPF) auf Stufenversetzungen und ein anderer Peak bei höheren Temperaturen verbunden mit KPF auf Schraubenversetzungen. Da geometrische Kinken auf Schraubenversetzungen viel stärker abrupt sind als auf Stufenversetzungen, erzeugt darüber hinaus die Kinkbewegung auf Schraubenversetzungen einen Peak im leicht zugänglichen Temperaturbereich. Dagegen ist der Peak, der durch Kinkbewegung auf Stufenversetzungen hervorgerufen wird, bei bcc-Metallen im Gegensatz zu fcc-Metallen bei sehr tiefen Temperaturen zu erwarten.

Das reiche anelastische Spektrum der verformten bcc-Metalle kann in fünf Hauptgruppen, α' -, α -, β -, γ und δ -Peaks in der Reihenfolge zunehmender Temperatur klassifiziert werden. Die meist akzeptierte Interpretation erklärt die α - und γ -Peaks im Sinne von Wanderung der Kin-

ken und Kinkpaarbildung auf Schraubenversetzungen und den β -Peak als die Wechselwirkung zwischen Versetzungen und unterschiedlichen Punktdefekttypen.

Es gibt zwei Vorstellungen hinsichtlich der Versetzungsrelaxationsmechanismen in bcc-Metallen. Nach der einen entspricht der α -Peak in bcc-Metallen dem Niblett-Wilks-Peak [Nib60] und der β -Peak dem Bordoni-Peak [Bor49] in fcc-Metallen. Nach der anderen Vorstellung bezeichnet der α -Peak die Bordoni-Relaxation und der β -Peak ist mit dem Hasiguti-Peak [Has62] in fcc-Metallen verwandt.

Im Fall des α -Fe ist bei tiefen Temperaturen ein α -Peak zu sehen, der der Wanderung der geometrischen Kinken auf Schraubenversetzungen [Tak76] oder der Kinkpaarbildung auf Nichtschraubenversetzungen [Hiv77] zugeordnet werden kann. Bei mittleren Temperaturen werden zwei β -Peaks gefunden [Has62], die von der Wechselwirkung zwischen Punktdefekten und Versetzungen herrühren [Hiv78].

Die Wechselwirkung zwischen Fremdatomen und Versetzungen ist in bcc-Metallen größer als in fcc-Metallen [Cha61]. Die Abnahme der Peakgrößen mit dem Alterungsprozeß bei relativ tiefen Temperaturen kann der starken Verankerung der Versetzungen durch Fremdatome zugeordnet werden. Je reiner das Material, desto höher ist die Anlaßtemperatur, die erforderlich ist, um eine bestimmte Abnahme der Peakgröße zu erzeugen. In hochreinen bcc-Metallen ist das Einsetzen des mikroskopischen plastischen Fließens von der Beweglichkeit der Nichtschraubenversetzung bestimmt. Makroskopisches Fließen tritt nicht auf, bis die Temperatur und die äußere angelegte Spannung groß genug sind, um die weniger mobilen Schraubenversetzungen in Bewegung zu setzen [Sol71, Hiv78].

α - und γ -Peaks sind durch plastische Verformung hervorgerufen und werden durch Bestrahlung oder Dotierung mit C, N, H unterdrückt. Der α -Peak ist in hochreinen Materialien bis zum Einsetzen der Kristallisation thermisch stabil. Der α' -Peak taucht auf der Tieftemperaturseite des α -Peaks auf, er ist ausgeprägter bei Tieftemperatur- als bei Hochtemperaturverformung. Dieser Peak kann der Kinkwanderung entlang Schraubenversetzungen zugeschrieben werden, der α -Peak rührt von der Kinkpaarbildung in 71° -Versetzungen her [See76]. Im Fall des γ -Peaks ist die Situation weniger deutlich: nach einem Erstdurchlauf (Aufheizen) wird auch der auf dem rasch steigenden Untergrund übrigbleibende γ -Peak thermisch stabil. Beide Mechanismen erfordern unverankerte Versetzungssegmente. Der γ -Prozeß mit der größten Aktivierungsenthalpie ist mit der Kinkpaarbildung auf Schraubenversetzungen verbunden, er ist eine "Bordoni-artige" Relaxation der Schraubenversetzungen in bcc-Metallen. Die Größenordnung der Relaxationszeit für die Kinkpaarbildung liegt um 10^{-12} sec.

β_1 und β_2 können nur beobachtet werden, wenn die plastische Verformung bei hinreichend tiefen Temperaturen geschieht, wo das Ausheilen der durch die Verformung induzierten Punktdefekte vermieden werden kann, oder wenn intrinsische Punktdefekte bei Tieftemperaturbestrahlung der bei Raumtemperatur verformten Probe erzeugt worden sind. Durch thermisch aktiviertes Losreißen der Versetzungssegmente von unbeweglichen Ankerpunkten wird der β_1 -Prozeß erzeugt, der hauptsächlich als Hasiguti-Peak bezeichnet wird. Diese Peaks sind stark amplitudenabhängig und verschieben sich mit der Zunahme des Abstands zwischen Ankerpunkten. Die Peakgröße durchläuft ein Maximum zwischen dem ganz verankerten und un-

verankerten Zustand. Der Dragging-Mechanismus von Eigendefekten durch geometrische Kinken auf Schraubenversetzungen erzeugt den β_2 -Peak. Dieser Mechanismus ist ähnlich zur Snoek-Köster-Relaxation, jedoch unterscheidet er sich von der SKR im Charakter der beteiligten Versetzungen und Defekte.

Diese Relaxationserscheinungen sind im Rahmen des Modells der sich gegenseitig beeinflussenden Kinken von Seeger interpretiert worden [See81]. Die folgenden Beziehungen können zwischen den gemessenen Enthalpien $H_{\alpha'}$, H_{α} und H_{γ} und den entsprechenden Kinkparametern, H_K^M bzw. H_K aufgestellt werden [Ben01]:

$$\begin{aligned} H_{\alpha'} &= H_K^M \text{ (Schraube)} \\ H_{\alpha} &= 2 \cdot H_K \text{ (Stufe)} + H_K^M - 2 \cdot kT \\ H_{\gamma} &= 2 \cdot H_K \text{ (Schraube)} + H_K^M - 2 \cdot kT \end{aligned} \tag{22}$$

Das Verhalten von Bordoni-, Hasiguti-, SK-Relaxation zeigt Ähnlichkeiten zu den α' -, α -, β -, γ -Peaks und ist dem gleichen Einfluß durch das Versetzungsnetzwerk unterworfen. Ferner können diese Relaxationserscheinungen an Hand der dynamischen Kinktheorie [See81] in gutem Einklang mit dem Experiment erklärt werden. In Halbleitern, Keramiken und intermetallischen Strukturen sind diese Erscheinungen bisher nur wenig erforscht [Que88]. In diesen Materialien wird ein großes Peierls-Potential angenommen, so daß sich die Peaks infolge KPF-Mechanismus bei hohen Temperaturen zeigen sollten.

2.4 Dämpfung durch magnetische Domänen

Wenn ein ferromagnetisches Material einem Magnetfeld ausgesetzt wird, ändern sich seine Abmessungen. Die daraus resultierende relative Dehnungsänderung bezeichnet man als *Magnetostriktion*. Umgekehrt verursacht die Anwendung einer mechanischen Spannung eine Änderung der Magnetisierung im Material. Eine direkte Erscheinungsform der Änderung des Magnetisierungszustands mit der Spannung ist durch den sogenannten ΔE -Effekt gekennzeichnet. Er ist ebenfalls wesentlich mit der Magnetostriktion verbunden und bewirkt bei periodischer Belastung einen beträchtlichen Verlust der mechanischen Energie, also eine große Dämpfung, die sogenannte *magnetomechanische Dämpfung*. Im folgenden werden diese drei Effekte detailliert erläutert.

2.4.1 Magnetostriktion

Unter Magnetostriktion versteht man die Änderung der geometrischen Abmessungen $\lambda = \Delta l/l$ eines Körpers unter dem Einfluß einer Magnetisierungsänderung. Eine allgemeine Dimensi-

onsänderung eines Körpers kann in zwei Anteile zerlegt werden: eine gestaltinvariante Volumenänderung und eine volumeninvariante Gestaltsänderung. Die magnetisch bedingten Volumenänderungen werden als *Volumenmagnetostriktion* zusammengefaßt. Die magnetisch bedingte Gestaltsänderung wird mit dem Begriff *Gestaltmagnetostriktion*, *anisotrope Magnetostriktion* oder aber auch nach ihrem Entdecker als Joule-Magnetostriktion bezeichnet. Je nachdem, ob sich der Körper in Richtung der Magnetisierung verlängert oder verkürzt, wird zwischen positiver und negativer Magnetostriktion unterschieden. Diese wird als relative Längenänderung angegeben und liegt für magnetostriktive Materialien bei $\lambda = 10^{-8}$ bis 10^{-3} für magnetische Sättigung. Für die meisten Stoffe ist die Gestaltmagnetostriktion um zwei Größenordnungen größer als die Volumenmagnetostriktion.

Die Ursache der makroskopischen Magnetostriktion ist die Magnetisierung durch die Drehung der magnetischen Momente in Richtung des angelegten Feldes. Bei Anlegen eines äußeren Magnetfeldes wird die Konfiguration mit dem größeren magnetischen Moment gegenüber der anderen energetisch abgesenkt und damit die Besetzungswahrscheinlichkeit (Valenz) in Richtung der Konfiguration mit dem größeren magnetischen Moment geändert. Damit verbunden ist eine entsprechende Änderung des mittleren Volumens durch Veränderung der atomaren Bindungsabstände im Gleichgewicht. Die Volumenmagnetostriktion ist positiv, wenn die Konfiguration mit dem größeren magnetischen Moment auch das größere Volumen besitzt, andernfalls ist sie negativ [Gle00]. Im entmagnetisierten Zustand ist ein Ferromagnet unterhalb der Curietemperatur T_C in eine Vielzahl von spontan magnetisierten Bereichen (Domänen) unterteilt und weist eine *spontane Magnetostriktion* ε_{sp} auf. Die Richtungen der Magnetisierung der einzelnen Domänen sind statistisch auf die leichten Richtungen verteilt, so daß sich die Magnetisierung insgesamt aufhebt und die Probe nach außen hin pauschal unmagnetisch erscheint.

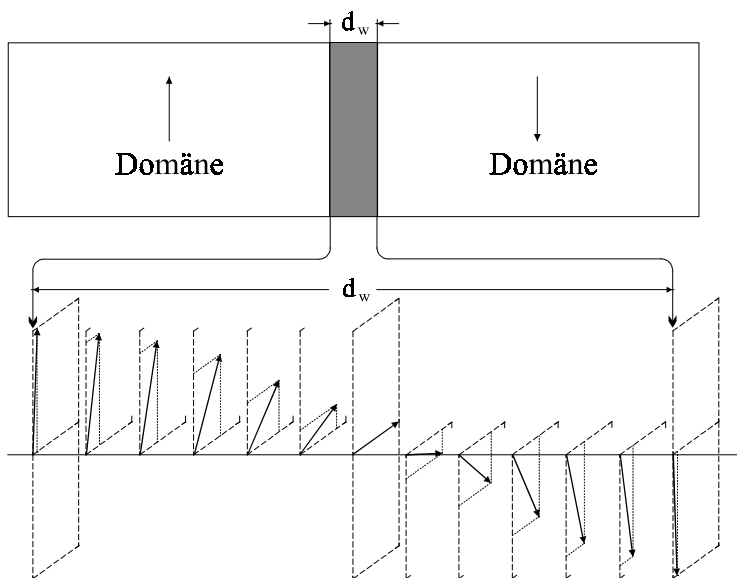
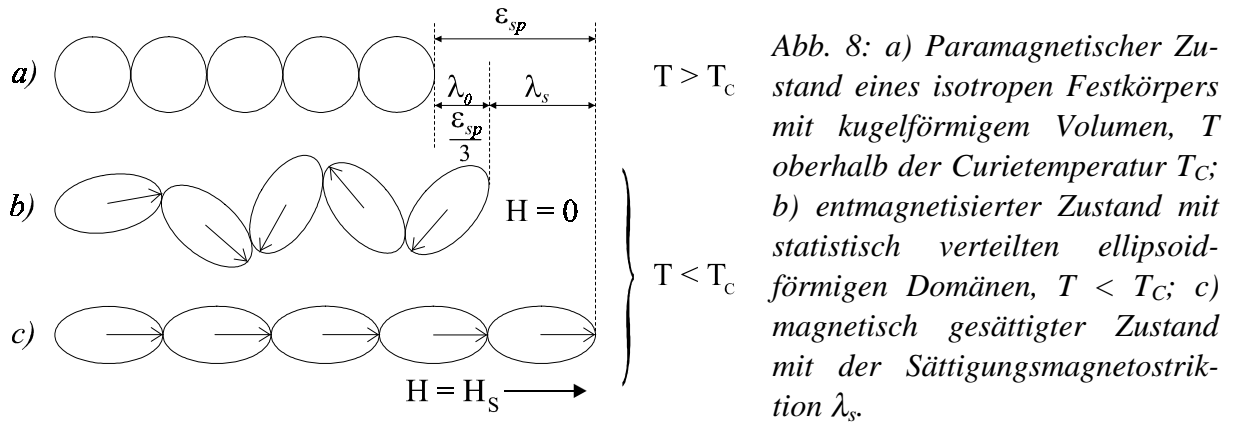


Abb. 7: Magnetisierungsverlauf in einer 180° -Wand. Die Wanddicke d_w kann dadurch definiert werden, daß innerhalb der Wand die Magnetisierungsrichtung von den Magnetisierungsrichtungen in den angrenzenden Domänen merklich verschieden sein soll.

Zwischen den Domänen bilden sich Übergangsbereiche der Magnetisierung aus, sogenannte *Blochwände*, in denen die unterschiedlichen Spinrichtungen benachbarter Domänen stetig in-

einander überführt werden (Abb. 7). Die Art der Blochwand wird durch den Winkel charakterisiert, der durch die benachbarten Domänen eingeschlossen wird. Sind die Magnetisierungsrichtungen antiparallel, so spricht man von einer 180°-Blochwand, sind die orthogonal, von einer 90°-Blochwand. Der Ablauf dieser Elementarprozesse ist nun nicht nur für den Magnetisierungsvorgang, sondern auch für die Magnetostraktion verantwortlich. Im Ausgangszustand, dem pauschal unmagnetischen Zustand, ist das Gitter durch die spontane Magnetisierung und der damit verbundenen speziellen Wechselwirkung innerhalb der Domäne deformiert. Bei Anlegen eines äußeren Feldes wird mit dem damit verbundenen Magnetisierungsvorgang diese Gitterdeformation verändert. Das Gitter wird sich in Richtung des angelegten Magnetfelds dehnen oder zusammenziehen. Betrachtet man die Auswirkung der Wandverschiebung auf die Magnetostraktion, so muß zwischen den verschiedenen Wandarten unterschieden werden. Bei einer reversiblen oder irreversiblen 180°-Wandverschiebung wird nur das Vorzeichen der Magnetisierungsrichtung, nicht aber deren Richtung geändert. Dieser Prozeß liefert keinen Beitrag zur Magnetostraktion, da diese invariant gegen Drehung der Magnetisierung um 180° ist. Die reversiblen und irreversiblen 90°-Wandverschiebungen entsprechen Drehungen der Magnetisierungsrichtung um 90° und geben daher einen Beitrag zur Magnetostraktion. Sind die 90°-Wandverschiebungen beendet, so erfolgt die reversible Drehung des Bezirkes in Feldrichtung, womit ebenfalls ein Beitrag zur Magnetostraktion verbunden ist.

Die Verlängerung einer Domäne ändert sich mit dem Winkel θ zwischen der Richtung der spontanen Magnetostraktion und der Verlängerungsrichtung um $\epsilon_{sp} \cdot \cos^2 \theta$. Die durchschnittliche Verzerrung infolge spontaner Magnetostraktion in einem Medium statistisch verteilter Orientierungen der magnetischen Domänen (Abb. 8b) ist gegeben durch [Deg01]:



$$\lambda_0 = \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \epsilon_{sp} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta = \frac{\epsilon_{sp}}{3} \quad (23)$$

Die durch Ausrichtung der Domänen (induziert durch ein hinreichend großes Magnetfeld) erreichte Sättigungsmagnetostraktion (Abb. 8c) ist:

$$\lambda_s = \varepsilon_{sp} - \lambda_0 = \frac{2}{3} \varepsilon_{sp} \quad (24)$$

Somit ist die spontane Ausdehnung in einer Domäne $\varepsilon_{sp} = 3/2 \lambda_s$.

Nach wie vor ist die gemessene Sättigungsmagnetostraktion $\lambda_s(\theta)$ beim Winkel θ zur Magnetisierungsrichtung für einen isotropen Festkörper:

$$\lambda_s(\theta) = \frac{3}{2} \lambda_s \left(\cos^2 \theta - \frac{1}{3} \right) < \lambda_s \quad (25)$$

Liegt eine statistische Verteilung von Domänen in einem Körper vor, so muß über $\cos^2 \theta$ gemittelt werden. Ist die Verteilung rein zufällig, so ergibt sich $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1/3$, und im Ausgangszustand ist $\lambda_s = 0$. Ein Spezialfall ergibt sich, wenn der Körper zwar entmagnetisiert ist, aber dem Material eine leichte Richtung (z.B. durch Anlassen im Magnetfeld) parallel zur späteren Magnetisierungsrichtung aufgeprägt wurde, so daß alle Winkel entweder 0° oder 180° sind. Dann ist $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1$ und λ_s wird maximal. Das Material wird in diesem Fall keine Verlängerung beim Magnetisieren zeigen. Analog ergibt sich bei einer Probe, der eine leichte Richtung senkrecht zur späteren Magnetisierungsrichtung aufgeprägt wurde ($\theta = 90^\circ$ oder $\theta = 270^\circ$), eine maximale Längenänderung von $3/2 \lambda_s$.

In realem Fall sind die Festkörper mehr oder weniger anisotrop. Die Sättigungsmagnetostraktion in kubischen Einkristallen ergibt sich zu [Bec39]:

$$\lambda_s = \frac{3}{2} \lambda_{100} \left(\alpha_1^2 \beta_1^2 + \alpha_2^2 \beta_2^2 + \alpha_3^2 \beta_3^2 - \frac{1}{3} \right) + 3 \lambda_{111} (\alpha_1 \alpha_2 \beta_1 \beta_2 + \alpha_2 \alpha_3 \beta_2 \beta_3 + \alpha_3 \alpha_1 \beta_3 \beta_1) \quad (26)$$

Dabei sind λ_{100} , λ_{111} dimensionslose magnetostriktive Konstanten, definiert als die relative Dehnung in $\langle 100 \rangle$ - und $\langle 111 \rangle$ -Richtung, wenn die Magnetisierung die gleichen Orientierungen hat, α_i , β_i sind die Richtungskosinusse der Magnetisierungs- bzw. Beobachtungsrichtung der Magnetostraktion (meist äußere Magnetfeldrichtung) bezüglich eines gitterfesten Koordinatensystems. Für polykristallines Material mit isotroper Orientierungsverteilung der Kristallachsen ergibt sich mit der Vereinfachung $\lambda_{100} = \lambda_{111} = \lambda_s$ die Gleichung (25). Für die meisten Materialien ist die Gleichung (25) eine schlechte Näherung und praktisch unbrauchbar, wenn λ_{100} und λ_{111} stark voneinander verschieden sind, oder gar entgegengesetztes Vorzeichen haben, wie z.B. bei Eisen.

Läßt man die spezielle Voraussetzung fallen, daß im pauschal unmagnetischen Zustand die spontane Magnetisierung gleichmäßig auf alle leichten Richtungen verteilt ist, dann erhält Gleichung (25) die allgemeine Form für Polykristalle:

$$\lambda_s(\theta) = \frac{3}{2} \lambda_s \left(\cos^2 \theta - \overline{\cos^2 \theta_0} \right), \quad (27)$$

worin $\overline{\cos^2 \theta_0}$ den Mittelwert von $\cos^2 \theta$ im Ausgangszustand bedeutet. Bei isotroper Richtungsverteilung ist $\overline{\cos^2 \theta_0} = 1/3$ und Gleichung (27) geht in Gleichung (25) über.

2.4.2 ΔE -Effekt

Setzt man ein ferromagnetisches und magnetostriktives Material einer Spannung σ aus, so erhält man zusätzlich zur rein elastischen Dehnung ε_{el} eine magnetostriktive Dehnung ε_λ , die durch Verschiebung der Domänengrenzen und durch Verdrehen der Magnetisierungsrichtung in den magnetischen Domänen erzeugt wird. Die daraus resultierende, magnetisierungsabhängige Verkleinerung des E-Moduls wird als ΔE -Effekt bezeichnet.

$$\varepsilon_{gem} = \varepsilon_{el} + \varepsilon_\lambda = \frac{\sigma}{E_{gem}} > \varepsilon_{el} = \frac{\sigma}{E_{el}} \quad (28)$$

$$\frac{1}{E_{gem}} = \frac{\varepsilon_{el} + \varepsilon_\lambda}{\sigma} \quad (29)$$

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{E_{el} - E_{gem}}{E_{gem}} = \frac{\varepsilon_\lambda}{\varepsilon_{el}} \quad (30)$$

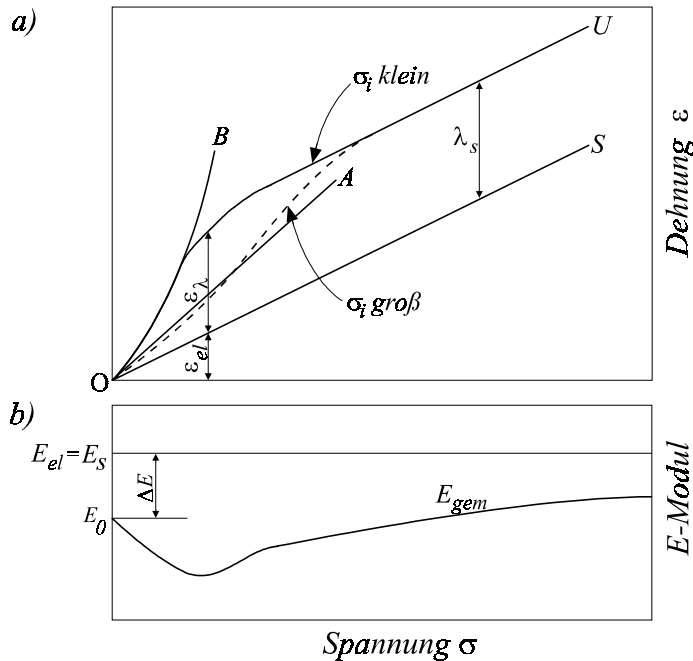


Abb. 9: Elastisches Verhalten ferro-magnetischer Kristalle. a) Dehnung als Funktion der Spannung im gesättigten Zustand (OS) und im unmagnetischen Zustand (OU) bei kleinen Eigenspannungen σ_i (ausgezogene Kurve) und großen σ_i (gestrichelte Kurve).

b) Elastizitätsmodul als Funktion der Spannung. Im gesättigten Zustand ist $E_{el} = E_s = \text{konst.}$ Im unmagnetischen Zustand wird der gezeichnete Verlauf des Moduls gemessen (E_{gem}) [Kne62].

Da die Magnetisierung nicht frei drehbar und Blochwände nicht beliebig leicht verschiebbar sind, wird durch eine unendlich kleine Spannung keine endliche magnetostriktive Dehnung erzeugt. Der gemessene Elastizitätsmodul wird entsprechend Gleichung (28) im Ferromagnetikum nicht Null. Aber er ist mitunter erheblich kleiner als der rein elastische E -Modul E_{el} , den man messen würde, wenn die spontane Magnetisierung nach Richtung und Betrag konstant wäre. Da ferner, etwa vom pauschal unmagnetischen Zustand ausgehend, die magnetostriktive Dehnung nicht größer als die Sättigungsmagnetostriktion λ_s werden kann, ist der E -Modul als Funktion der Spannung nicht konstant. Insgesamt erhält man den in Abb. 9a) schematisch dargestellten Verlauf OU der Spannung-Dehnung-Kurve mit dem in Abb. 9b) gezeigten Verlauf des Elastizitätsmoduls. Wenn die magnetischen Momente durch die äußere Spannung vollkommen ausgerichtet sind, mündet die vom unmagnetischen Zustand ausgehend gemessene $\varepsilon(\sigma)$ -Kurve in eine Gerade ein, welche im Abstand λ_s parallel zu der Hooke'schen Geraden OS verläuft. Sie wird dann gemessen, wenn man die magnetostriktive Dehnung vor Anbringen der Spannung durch ein starkes Magnetfeld entweder verhindert oder vorwegnimmt.

Die Einmündung in den geraden Verlauf erfolgt bei um so höherer Spannung, je kleiner die Permeabilität des Materials ist, d.h. je stärker die zur Erzeugung der magnetostriktiven Dehnung erforderlichen Magnetisierungsänderungen durch Störungen und Anisotropiefelder behindert sind.

Die Wirkung einer elastischen Spannung auf die Magnetisierung ist der Wirkung eines Magnetfeldes äquivalent, mit der einen Ausnahme, daß antiparallele Magnetisierungsrichtungen im Spannungsfeld energetisch gleichwertig sind. 180° -Wände erfahren im homogenen Spannungsfeld keine Kraft. Die Magnetisierungsvorgänge beim Anlegen eines Magnetfeldes und beim Anbringen einer äußeren, elastischen Spannung sind in gewisser Hinsicht vergleichbar.

Der ΔE -Effekt kann, wie folgt, abhängig von der Größe der inneren Spannung σ_i des Materials betrachtet werden [Boz64].

(1) Ausgehend von einem Material, dessen Anisotropieenergie auf Grund *großer innerer Spannungen* groß ist im Vergleich zur Kristallanisotropie ($\lambda_s \sigma_i \gg K$), kann man nun die magnetostriktive Dehnung berechnen. Die inneren Spannungen σ_i des Materials sollen mit der von außen angelegten Spannung σ einen Winkel θ_0 einschließen. Die lokale Magnetisierung I_s wird, solange $\sigma = 0$ ist, auf Grund der Magnetostriktion parallel zu den inneren Spannungen σ_i liegen. Das Anlegen einer Spannung σ wird I_s um den Winkel θ drehen. Die Aufgabe ist, die magnetostriktive Dehnung ε_λ infolge Änderung der Domänenorientierung und gleichzeitiger Magnetostriktion in Richtung von σ zu berechnen. Die gesamte Dehnung ergibt sich aus der elastischen Gitterverzerrung ε_{el} und der magnetostriktiven Dehnung ε_λ .

Die Spannungsenergiedichte E_σ kann man angeben, wenn die Längenänderung λ unter dem Einwirken einer konstanten Spannung σ erfolgt, so daß die Domänen aus ihrer Ausgangsposition ausgelenkt werden. θ ist dabei der Winkel zwischen Magnetisierungsrichtung und anliegender Spannung. Mit Gleichung (25) ergibt sich:

$$E_\sigma = -\sigma \int_0^\lambda d\lambda = \frac{3}{2} \lambda_s \sin^2 \theta \quad (31)$$

Der Nullpunkt (gleichzeitig das Energieminimum bei $\lambda > 0$) ist so gewählt, daß er beim Sättigungszustand ($\theta = 0$) erreicht ist, wenn die Magnetisierung parallel zur Spannungsrichtung ist.

Die Spannungsenergiedichte für die innere und äußere Spannung σ_i bzw. σ sind:

$$\begin{aligned} E_\sigma &= \frac{3}{2} \lambda_s \sigma \sin^2(\theta_0 - \theta) \\ E_{\sigma_i} &= \frac{3}{2} \lambda_s \sigma_i \sin^2 \theta \end{aligned} \quad (32)$$

Den Gleichgewichtszustand von θ erhält man aus:

$$\frac{d}{d\theta} (E_\sigma + E_{\sigma_i}) = 0. \quad (33)$$

Für kleine Winkel θ , da $\sigma_i \gg \sigma$, folgt:

$$\theta = \frac{\sigma}{\sigma_i} \sin \theta_0 \cos \theta_0 \quad (34)$$

Mit der Gleichung (25) für die Magnetostraktion ergibt sich dann die magnetostriktive Dehnung:

$$\varepsilon_\lambda = \theta \left. \frac{d\lambda}{d\theta} \right|_{\theta_0} = 3\lambda_s \theta \sin \theta_0 \cos \theta_0 = 3\lambda_s \frac{\sigma}{\sigma_i} \sin^2 \theta_0 \cos^2 \theta_0 \quad (35)$$

Die Beziehung für die gesamte Dehnung und den ΔE -Effekt ergibt sich aus:

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \varepsilon_{el} + \varepsilon_\lambda = \frac{\sigma}{E_{gem}} = \frac{\sigma}{E_s} + 3\lambda_s \frac{\sigma}{\sigma_i} \sin^2 \theta_0 \cos^2 \theta_0 \\ \frac{1}{E_{gem}} - \frac{1}{E_s} &= \frac{3\lambda_s}{\sigma_i} \sin^2 \theta_0 \cos^2 \theta_0 \\ \frac{\Delta E}{E} &= \frac{E_s - E_{gem}}{E_{gem}} = \frac{3\lambda_s E_s}{\sigma_i} \sin^2 \theta_0 \cos^2 \theta_0 \end{aligned} \quad (36)$$

Der ΔE -Effekt hängt also neben der Magnetisierungsrichtung, die sich in den Winkeln θ_0 der einzelnen Domänen ausdrückt, von den inneren Spannungen und der Magnetostraktion ab.

Dabei ist er nicht proportional zu λ_s , sondern zu λ_s^2 , da für die Energiedichte gilt $E_{\sigma i} \propto \sigma_i \lambda_s$. Die Spannungsenergiedichte wird auch als Spannungsanisotropiedichte K_σ bezeichnet.

Durch äußere Spannungen werden die Domänen nur um einen kleinen Winkel $\theta \ll \theta_0$ ausgelenkt. Bei einer wechselnden Zug- und Druckspannung, wie bei der Vibrating-Reed-Technik, schwingen die Domänen mit θ um die Gleichgewichtslage θ_0 . Die äußeren Spannungen ändern also nicht die Magnetisierung des Materials. Der Winkel θ_0 wird erst durch ein äußeres Magnetfeld geändert.

Im ideal entmagnetisierten Zustand, wenn also keine magnetische Vorzugsrichtung vorliegt, ergibt sich durch Mittelung $\sin^2 \theta_0 \cos^2 \theta_0 = 2/15$. Geht man wie Berry [Ber78a] davon aus, daß die inneren Spannungen in der gleichen Größenordnung wie $\lambda_s E_s$ liegen, so kann man abschätzen:

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{2\lambda_s E_s}{5\sigma_i} \cong 0.4 \quad (37)$$

Anders verhält es sich, wenn dem Material durch Anlassen im Magnetfeld eine leichte Richtung aufgeprägt wurde, so daß annähernd alle Domänen eine spontane Magnetisierung parallel oder antiparallel zu dieser Richtung besitzen. Dafür sollen drei Fälle untersucht werden:

$$\theta_0 = 0^\circ: \quad \sin^2 \theta_0 \cos^2 \theta_0 = 0$$

Eine mit Magnetfeld parallel zur Spannungsrichtung angelassene Probe zeigt im unmagnetisierten Zustand keinen ΔE -Effekt. Dies läßt sich anschaulich damit erklären, daß sich die Domänen bei anliegender Spannung im stabilen und bei anliegender Kompression (wie bei Vibrating-Reed-Technik) im instabilen Gleichgewicht befinden, und somit keine zusätzliche Dehnung auf Grund von Ausrichtung der Domänen erfolgt.

$$\theta_0 = 90^\circ: \quad \sin^2 \theta_0 \cos^2 \theta_0 = 0$$

Eine senkrecht zur Spannungsrichtung angelassene Probe zeigt im unmagnetisierten Zustand theoretisch ebenfalls keinen ΔE -Effekt. Diesmal verhält es sich genau umgekehrt: die Domänen befinden sich bei anliegender Spannung im instabilen und bei anliegender Kompression im stabilen Gleichgewicht, und somit erfolgt wiederum keine zusätzliche Dehnung auf Grund der Ausrichtung der Domänen. Daß in diesem Fall trotzdem der Effekt nicht verschwindet, liegt daran, daß die Domänen immer eine statistische Verteilung um die leichte Richtung aufweisen [Tho92].

$$\theta_0 = 45^\circ: \quad \sin^2 \theta_0 \cos^2 \theta_0 = 1/4$$

Bei dieser Domänenorientierung zeigt sich ein maximaler Effekt von $\Delta E/E \cong 0.75$. Dieser rührt daher, daß die Domänen gerade bei einem Winkel von 45° zur Zug- oder Kompressionspannung eine maximale Empfindlichkeit auf die Spannung zeigen.

(2) Im Fall *kleiner innerer Spannungen* ($\lambda_s \sigma_i \approx K$ oder $\lambda_s \sigma_i < K$) spielt die Bewegung der Domänengrenze eine wichtige Rolle für die Magnetisierung, und die vorherige Berechnung des

ΔE -Effekts kann nicht verwendet werden. Der ΔE -Effekt wird nur durch 90° -Wandverschiebung beeinflusst. Die Berechnung von ΔE erfolgt unter der Annahme, daß die 90° -Wandverschiebungen überwiegen, wenn die Magnetisierungsänderung klein ist. Eine Mittelung aller Richtungen der inneren Spannung, vorausgesetzt, daß die Spannung homogen ist, ergibt eine der Gleichung (37) ähnliche Formel [Boz64]:

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{\lambda_{100} E_s}{5\sigma_i} \cong 0.2 \quad (38)$$

Dabei ist λ_{100} die relative magnetostriktive Dehnung in die leichte Magnetisierungsrichtung $\langle 100 \rangle$. Wenn $\lambda_s \sigma_i$ und K die gleiche Größenordnung haben, kann ΔE durch Drehung der lokalen Magnetisierung aus der leichten Magnetisierungsrichtung $\langle 100 \rangle$ heraus beeinflusst werden.

Die zwei Fälle, (1) und (2), zusammenfassend ist $\Delta E/E$ für große oder kleine innere Spannungen parallel zur leichten Magnetisierungsrichtung das gleiche. Für die schwere Richtung ist ΔE nur von großen inneren Spannungen σ_i abhängig; wenn σ_i klein ist, wird eine obere Grenze für ΔE (diesmal ein von K abhängiger und von σ_i unabhängiger Wert) erreicht. Folglich ist ΔE für große innere Spannungen umgekehrt proportional zu σ_i , für kleine innere Spannungen ist der Effekt etwas kleiner als der Wert, den die Beziehung für große σ_i angibt.

Mit diesen Vorüberlegungen ist die *Abhängigkeit des Effekts von der Magnetisierung* für zwei Spezialfälle ($\theta_0 = 0^\circ$ und $\theta_0 = 90^\circ$) zu erklären.

$\theta_0 = 0^\circ$:

Der zugehörige Magnetisierungsprozeß ist in *Abb. 10a*) für eine parallel zur Spannung im Magnetfeld angelassene Probe dargestellt [Ber78a]. Im unmagnetisierten Zustand (i) ist der Effekt, wie oben beschrieben, gleich Null. Bei Anlegen eines Magnetfeldes, das bei der Messung dieses Effekts parallel zur äußeren Spannung σ liegt, wird das Material durch Wandverschiebungen von 180° -Wänden magnetisiert (ii). Dabei ändert sich θ_0 und somit auch der Wert von $\sin^2 \theta_0 \cos^2 \theta_0$ bei Mittelung über alle Domänen nicht und der Effekt bleibt Null. Der ΔE -Effekt verschwindet prinzipiell im magnetischen Sättigungszustand (iii).

$\theta_0 = 90^\circ$:

Anders verhält es sich bei der Magnetisierung, einer senkrecht angelassenen Probe, (wie in *Abb. 10b*) dargestellt [Ber78a]), d.h. das Magnetfeld lag während des Anlassens senkrecht zur später angelegten Spannung. Wieder ist der Effekt im unmagnetisierten Zustand, wie oben beschrieben, gleich Null. Wenn das Material magnetisiert wird (Magnetfeld parallel zur Spannung), drehen sich die Magnetisierungsrichtungen der Domänen, und θ_0 läuft kontinuierlich entweder von 90° oder von -90° nach 0° . Beim Magnetisierungsprozeß durchläuft der ΔE -Effekt bei einem Winkel von $\theta_0 = 45^\circ$ ein Maximum von $\Delta E/E \cong 0.75$ und nimmt dann bis zur Sättigung kontinuierlich ab.

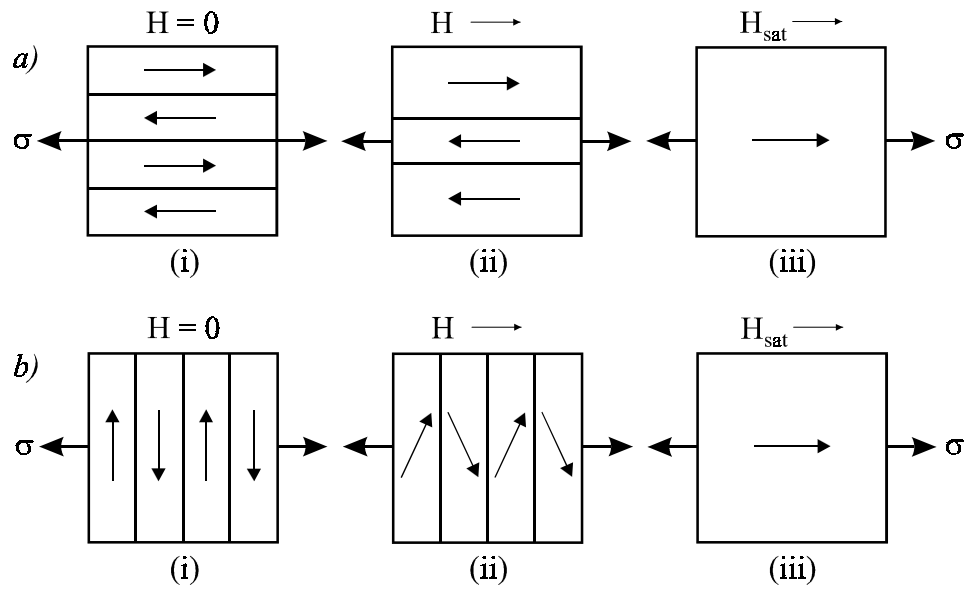


Abb. 10: Magnetisierungsprozeß einer (a) parallel und einer (b) senkrecht zur Spannungsrichtung angelassenen Probe.

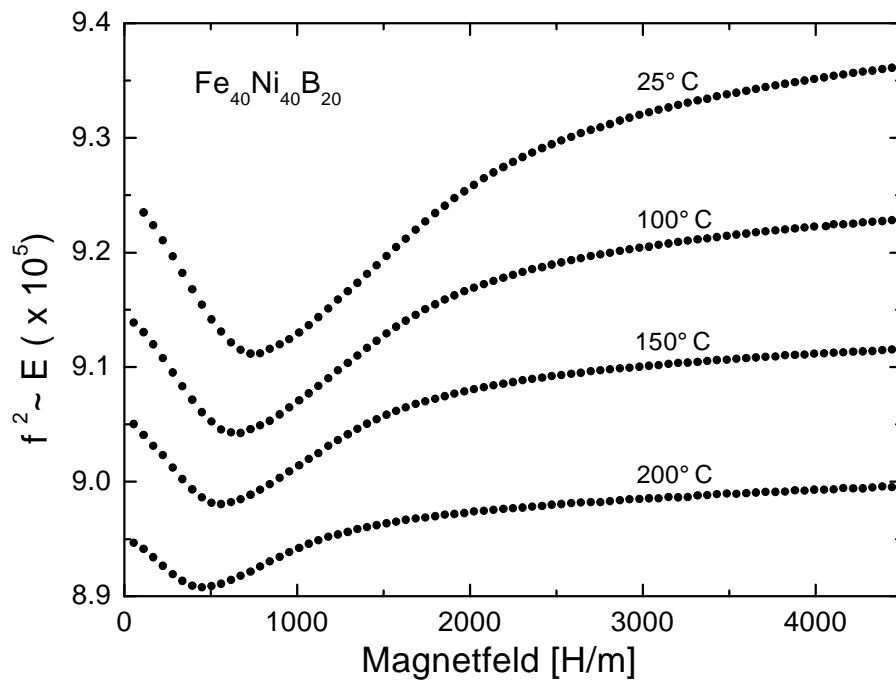


Abb. 11: Magnetisierungsabhängigkeit des E-Moduls bei verschiedenen Temperaturen für das metallische Glas $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$.

Ein typisches Beispiel für die relative Änderung des E -Moduls ist in *Abb. 11* für eine Messung am metallischen Glas $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$ gezeigt, wo die verschiedenen Kurven die Frequenzmessung, abhängig vom Magnetfeld bei verschiedenen Temperaturen, bedeuten. Die untere Kurve (für 200°C) hat die kleinste Änderung (den kleinsten ΔE -Effekt), was auch zu erwarten ist, weil die Beweglichkeit der Domänenwände bei höheren Temperaturen größer ist und das Material leichter in die Sättigung kommt.

2.4.3 Magnetomechanische Dämpfung

Spannungsinduzierte Magnetisierungsänderungen können nicht abrupt auftreten, da sie Wirbelströme erzeugen, die wiederum die Magnetisierungsänderung bremsen. Auf Grund der Wirbelstromverluste kommt es zur magnetomechanischen Dämpfung, welche auf drei verschiedene Ursachen zurückgeführt werden können: magnetomechanische Hysterese, makroskopische Wirbelströme und mikroskopische Wirbelströme. Die Dämpfung tritt parallel zum ΔE -Effekt auf, und es kommt zu einer Phasenverschiebung zwischen Spannung σ und magnetostriktiver Dehnung ε_λ . Übergehend zur komplexen Schreibweise ergibt sich $\varepsilon_\lambda^* = \varepsilon_1 - i \cdot \varepsilon_2$. Dabei ist ε_1 wie auch ε_{el} in Phase mit σ und beide bestimmen die Größe des ΔE -Effekts:

$$\begin{aligned} E &= \frac{\sigma}{\varepsilon_1 + \varepsilon_{el}}; & E_s &= \frac{\sigma}{\varepsilon_{el}} \\ \frac{\Delta E}{E} &= \frac{E_s - E}{E} = \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_{el}} \end{aligned} \quad (39)$$

ε_2 hingegen ist um 90° phasenverschoben und verursacht den Dämpfungsanteil des Effekts. Der Phasenwinkel Φ zwischen der Dehnung in Phase ($\varepsilon_1 + \varepsilon_{el}$) und außer Phase (ε_2) ist mit dem Dämpfungsanteil des Effekts verknüpft; für kleine Dämpfungen gilt:

$$Q^{-1} \cong \tan \Phi = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_{el}} \quad (40)$$

Mit Hilfe dieser beiden Gleichungen kann man aus der Messung von $\Delta E/E$ und Q^{-1} den Phasenwinkel bestimmen. Wenn man die komplexe Schreibweise der magnetostriktiven Dehnung weiter entwickelt, erhält man:

$$\varepsilon_\lambda^* = \varepsilon_1 - i \cdot \varepsilon_2 = \tilde{\varepsilon}_\lambda \cdot (1 - i \cdot \tan \alpha), \quad (41)$$

wobei α die Phasenverschiebung zwischen der magnetostriktiven Dehnung und der angelegten Spannung ist. Aus der Gleichung (40) und (41) ergibt sich die Beziehung zwischen magnetoelastischer Dämpfung und ΔE -Effekt:

$$Q^{-1} = \frac{\tan \alpha \cdot \tilde{\epsilon}_{\lambda}}{\tilde{\epsilon}_{\lambda} + \epsilon_{el}} \cong \tan \alpha \cdot \frac{\tilde{\epsilon}_{\lambda}}{\epsilon_{el}} \cong \tan \alpha \frac{\Delta E}{E} \quad (42)$$

So kann die Dämpfung äquivalent zum ΔE -Effekt betrachtet werden.

Es gibt zwei Arten von Wirbelströmen: die *makroskopischen Wirbelströme* werden durch die Änderung der Gesamtmagnetisierung der Probe auf Grund der anliegenden äußeren Spannung σ verursacht; die *mikroskopischen* sind durch die Bewegungen und Wechselwirkungen der einzelnen Domänen untereinander bedingt.

Die von Berry und Pritchett [Ber76, Ber78b] vorgeschlagene Aufteilung des ΔE -Effekts (siehe Abb. 12) gestattet eine Separation der verschiedenen Ursachen der Dämpfung, mit der der Effekt verknüpft ist.

Der *makroskopische ΔE -Effekt* (M) ist im magnetisch gesättigten Zustand trivialerweise gleich Null. Im unmagnetisierten Zustand ist er aber auch gleich Null, da die Spannung (ein Tensor) keine Änderung der Gesamtmagnetisierung (ein Vektor) bewirken kann, wenn diese gleich Null ist. Anschaulich betrachtet heißt das: die Gesamtmagnetisierung bleibt Null, da die Domänenwände bezüglich der Magnetostriktion eine 180° -Symmetrie aufweisen. Da sich nun die Gesamtmagnetisierung nicht ändert, treten auch keine makroskopischen Wirbelströme auf. Die Längenänderung geschieht vielmehr durch das Verschieben und Verdrehen der Domänen untereinander.

Der *mikroskopische ΔE -Effekt* (m) ist im unmagnetisierten Zustand ungleich Null, da eine äußere Spannung durch Verdrehen zweier 180° -Winkel liegender Domänen sehr wohl eine elastomagnetische Dehnung erzeugen kann [Squ90], ohne zu einer Gesamtmagnetisierung beizutragen. Diese Wechselwirkung der Domänen untereinander führt zu den mikroskopischen Wirbelstromverlusten. Der Effekt nimmt zur Sättigung hin auf Grund der Abnahme der Domänenwandkonzentration kontinuierlich ab. Im magnetisch gesättigten Zustand ist er ebenfalls gleich Null, da die Probe nur noch aus einer Domäne besteht.

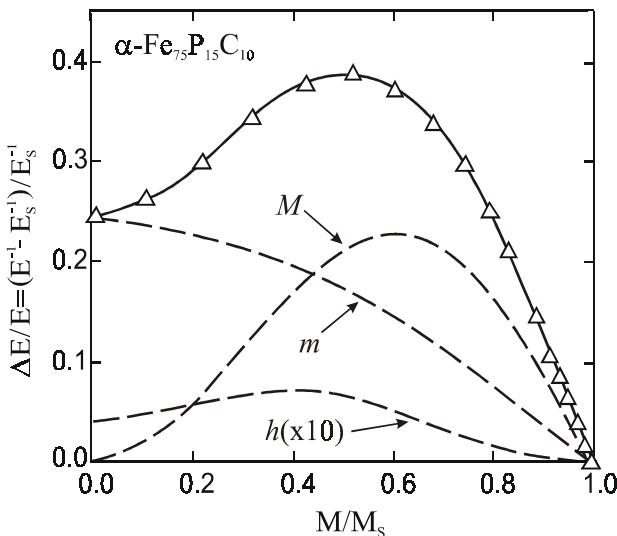


Abb. 12: Makroskopischer (M), mikroskopischer (m) und hysteretischer (h) Anteil des ΔE -Effekts für die amorphe Legierung $Fe_{75}P_{15}C_{10}$ [Ber76]. Der Effekt zeigt den maximalen Wert bei der halben Sättigungsmagnetisierung.

Ein dritter, aber recht kleiner Anteil ist der *hysteretisch bedingte ΔE -Effekt* (h), der durch irreversible Wandverschiebungen (Barkhausensprünge) und damit verbundene Hystereseverluste verursacht wird.

Diese Unterteilung hat nichts damit zu tun, ob der *ΔE -Effekt* auf Grund vorgegebener Domänenrichtung, z.B. $\theta_0 = 90^\circ$, im unmagnetisierten Zustand nur theoretisch gleich Null ist, und durch die statistische Verteilung praktisch ungleich Null ist. Dies kann man verstehen, wenn man von $\theta_0 = 45^\circ$ ausgeht. Auch bei idealer Domänenverteilung wird der Effekt im unmagnetisierten Zustand ungleich Null sein und nur durch den mikroskopischen *ΔE -Effekt* verursacht werden.

Das Auftreten des Minimums bei Messung der Magnetfeldabhängigkeit des *ΔE -Effekts*, das durch den makroskopischen Anteil des Effekts verursacht wird, ist typisch für die niederfrequente Vibrating-Reed-Technik [Ber78a]. Erklärt werden kann dies durch die Tatsache, daß der *ΔE -Effekt* ein zeitabhängiger Relaxationsprozeß ist, was durch die begrenzte Beweglichkeit der Domänenwände (durch mikroskopische Wirbelströme) und durch die begrenzte Änderungsgeschwindigkeit der Gesamtmagnetisierung (durch makroskopische Wirbelströme) verursacht wird. Für die Relaxationsfrequenz gilt laut Berry und Pritchett [Ber76]:

$$\nu = \frac{2\pi D_B}{d^2} \quad (43)$$

mit D_B als Diffusionskoeffizient für die Ausbreitung des magnetischen Flusses; d ist im mikroskopischen Fall die Domänengröße und im makroskopischen Fall die Probendicke. An dieser Gleichung wird klar, daß der makroskopische Effekt die wesentlich kleinere Relaxationsfrequenz hat. Bei Variation der Meßfrequenz wird die Dämpfung daher zuerst ansteigen, bei $f \approx \nu$ ein Maximum durchlaufen und danach wieder auf Null abnehmen. Die Berechnung der Phasenverschiebung Φ nach Gleichung (40) ermöglicht dabei eine Abschätzung, wie weit der Effekt relaxiert ist.

Allerdings wird bei der Vibrating-Reed-Technik der Bereich, in dem dies relevant wird, nicht im entferntesten erreicht, und der makroskopische *ΔE -Effekt* ist bei den niedrigen Frequenzen voll relaxiert, was das Durchlaufen des Minimums bewirkt. Gleichzeitig ist über einen relativ großen Bereich eine Frequenzunabhängigkeit des maximalen *ΔE -Effekts* bei mittlerer Magnetisierung zu beobachten [Ber78a].

Anders ist es bei der hochfrequenten resonant-rod-Methode, wo der makroskopische Effekt nicht ausrelaxiert ist und somit auch seine Verkleinerung zu beobachten ist. Gleichzeitig kommt es aus diesem Grund zu keinem Durchlaufen des Minimums, da nur noch der mikroskopische Effekt einen Beitrag liefert.

2.5 Dämpfung in semikristallinen und nicht kristallinen Festkörpern

Nicht kristalline oder amorphe Festkörper beziehen sich auf Materialien, in denen nur die ersten Nachbarn von einem gegebenen Atom aus über eine eindeutig definierte Distanz lokalisiert sind. Die Struktur dieser Materialien ist sehr ähnlich der der Flüssigkeiten; der wichtigste Unterschied steckt in der Dynamik der strukturellen Einheiten. Die flüssige Phase ist im thermodynamischen Gleichgewicht, während die amorphen Festkörper, eingefrorene unterkühlte Flüssigkeiten (Glas), sich in einem metastabilen Zustand befinden. Die Viskosität der Gläser ist so hoch, daß sie als Festkörper erscheinen, aber nach genügend langer Zeit erreichen sie einen stabileren Zustand. Die thermodynamischen Größen, wie Enthalpie H , Entropie S oder Volumen V , zeigen bei der Kristallisationstemperatur, die in der Nähe der Schmelztemperatur T_m im Fall niedriger Abkühlraten liegt, einen steilen Abfall. Wenn die Abkühlrate hoch genug ist, um die Kristallisation zu vermeiden, bleibt die Flüssigkeitsphase unterhalb T_m erhalten; die Wärmekapazität C_p und der Ausdehnungskoeffizient α haben ähnliche Werte wie bei Temperaturen oberhalb T_m . C_p und α zeigen im Temperaturbereich von T_g (Übergangstemperatur oder auch Glastemperatur genannt, $T_g \approx 0.6 \dots 0.7 \cdot T_m$) eine schnelle Abnahme. Während metallische Gläser (komplex zusammengesetzte Legierungen) nur durch sehr rasches Abschrecken aus der Schmelze in Glaszustand stabil hergestellt werden können, ist dies bei den konventionellen anorganischen Oxidgläsern sehr einfach möglich. Als dritte, leicht im Glaszustand erhaltene Materialklasse betrachten wir im Folgenden die Polymere, da in der vorliegenden Arbeit einschlägige Messungen dazu durchgeführt wurden.

2.5.1 Polymere

Polymere stellen eine Substanzklasse dar, deren molekulare Bausteine sehr große Moleküle sind. Diese Makromoleküle sind aus einer großen Zahl von Atomen aufgebaut. Sie entstehen durch Hauptvalenzverknüpfung einer großen Anzahl gleichartiger monomerer Bausteine. Die Makromoleküle können unterschiedliche Konfigurationen (Strukturen) und Konformationen (Gestalten) haben. Die Konfigurationen beschreiben, wie die Atome in den monomeren Bausteinen gebunden sind und wie die Monomere miteinander verbunden sind. Sie können nicht geändert werden ohne kovalente Bindungen zu brechen. Die Konformationen entsprechen der Ausrichtung der Monomere entlang des Makromoleküls und sie können sich durch Rotationsbewegungen um die atomaren Bindungen ändern.

Die Polymerisation der Monomere ist eine Reaktion, für die einmalig eine gewisse Energie aufgebracht werden muß (z.B. Aufheizen bis zu einer bestimmten Temperatur), um die Reaktion auszulösen. Danach läuft die Reaktion ohne weitere Aktivierung mit hohem Tempo ab, bis das vorhandene Monomer aufgebraucht ist. Ein Monomer, welches eine Doppelbindung aufweist, hat eine Funktionalität von zwei, d.h. nach Öffnen der Doppelbindung besitzt es ge-

nau zwei reaktive Zentren, die eine Bindung mit benachbarten Molekülen eingehen können. Solche bifunktionellen Monomere bilden lineare (fadenförmige) Makromoleküle, wogegen Monomere mit höherer Funktionalität Polymernetzwerke bilden. Solche vernetzten Polymere sind unlöslich und nicht schmelzbar. Unter Einwirkung von Lösungsmitteln können sie allenfalls quellen. Bei hohen Temperaturen erweichen sie, befinden sich aber in einem gummiartigen Zustand. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur verbleiben sie in diesem Zustand bis zum Erreichen der Zersetzungstemperatur. Man bezeichnet eine bestimmte Klasse dieser vernetzten Polymere auch als Duroplaste (z.B. Phenolharze, Epoxidharze). Im Gegensatz dazu lösen sich viele lineare Polymere in herkömmlichen Lösungsmitteln und lassen sich thermoplastisch verarbeiten, weil sie bei hoher Temperatur in Form einer Schmelze vorliegen. Eine Ausnahme bilden nur solche linearen Polymere, die eine starke intermolekulare Wechselwirkung aufweisen. Ein Beispiel ist das Polyparaphenylenvinyl (PPV), welches auf Grund starker Wechselwirkung zwischen den π -Elektronen dieses ungesättigten, konjugierten Polymers unlöslich ist [Schr99].

Abhängig von der Lage der Seitengruppe in einer Polymerkette kann man drei Fälle unterscheiden: isotaktische Polymere, wenn alle Seitengruppen auf der gleichen Seite der Ebene liegen; syndiotaktische Polymere, wenn benachbarte Seitengruppen in streng alternierender Folge entweder unterhalb oder oberhalb der Bezugsebene liegen; und ataktische Polymere, wenn die Seitengruppen in statistischer Abfolge auf beiden Seiten der Ebene liegen. Ataktische Polymere können sich nur in amorphem Zustand ordnen, währenddessen die syndiotaktischen und isotaktischen Polymere den kristallinen Zustand bevorzugen.

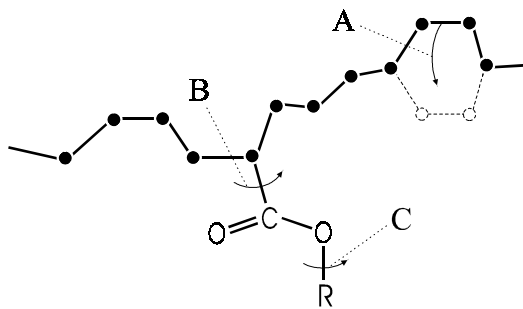


Abb. 13: Lokale Bewegungen in einer makromolekularen Kette. Freiheitsgrade von Typ: A - "crankshaft"-Mechanismus; B - Bewegung der seitlichen Zweige; C - individuelle Bewegungen der verzweigten Ketten.

Die eigenartigste Eigenschaft der Polymere ist, daß sie Feststoffe mit intra- und intermolekularen Bindungen bilden können, was eine bestimmende Rolle für das rheologische Verhalten dieser Materialien spielt. Intramolekulare Bindungen sind kovalent und bilden oft lineare oder verzweigte Ketten. Intermolekulare Bindungen sind oft Van der Waals-artig, aber sie können auch Wasserstoffbindungen enthalten. Wenn die Kette eine ungeordnete Struktur zeigt, wie im Fall nicht identischer monomerer Bausteine, ist es für die Kette unmöglich zu kristallisieren: ein völlig amorphes Polymer entsteht, welches den gleichen Prozeß für den Flüssigkeit-Glas-Übergang durchläuft, wie im Fall nicht polymerer Gläser. Nichtsdestoweniger können hochmolekulare Polymere vollständig kristallisieren, wenn die Keimbildung an mehreren Wiederholungseinheiten der gleichen Kette einsetzen kann. Dadurch ist das Kristallwachstum

durch topologische Beschränkungen des Makromoleküls begrenzt. Am Ende des Wachstumsprozesses bilden die am Kristallwachstum nicht beteiligten Kettensegmente eine amorphe Phase. Die Geschwindigkeit, mit der die Menge kristallinen Materials im Polymeren zunimmt, ist äußerst wichtig. Bei einigen Polymeren (z.B. isotaktisches Polystyrol) kann man aus der Schmelze so rasch über den Kristallisationsbereich in den Glaszustand abkühlen, daß keine Kristallisation auftritt. Bei anderen Polymeren (z.B. Polymethylen) kann man nicht einen vollkommen amorphen Zustand erreichen. Der Kristallisationsgrad und die Größe der Kristallite oder Kristallaggregate (Sphärolite) hängen stark von der thermischen Vorgeschichte und der Temperung ab. Die makroskopische Bildungsgeschwindigkeit des kristallinen Materials ist der Keimbildungsgeschwindigkeit und auch der Wachstumsgeschwindigkeit des Keims proportional.

Abhängig von den verschiedenen möglichen Rotationsbewegungen der Molekülsegmente um die kovalenten Bindungen können mehrere Freiheitsgrade in der Dynamik der Polymerketten unterschieden werden (*Abb. 13*) [Cav01]: Typ A - er schließt ein kurzes Segment der Hauptkette ein, die sogenannte "Kurbelwellen"-Bewegung ("crankshaft"-Mechanismus); Typ B - er bezieht sich auf die Bewegung einer Seitenkette bezüglich der Hauptkette; Typ C - er ist begrenzt auf individuelle Bewegungen einer seitlichen oder verzweigten Kette. Der Freiheitsgrad von Typ A ist der wichtigste, weil er zu den elementaren Bewegungen der Polymerkette gehört. Diese Art der Mobilität spielt bei dem Glasübergang die Rolle eines Vorläufers für die komplexere Molekülbewegung der Hauptrelaxation. Solche Bewegungen können als Sprünge von einem lokalen energetischen Minimum zum anderen angenommen werden. Die Sprünge erfolgen über eine Energiebarriere, die zwei Beiträge hat, einen intramolekularen, hervorgerufen durch Konformations(Gestalts)änderungen und einen intermolekularen Beitrag infolge angrenzender struktureller Einheiten. Wenn diese Bewegungen keine anderen Änderungen verursachen (nicht zusammenwirkende Bewegungen), sind sie dem Charakter der Snoek-Relaxation sehr ähnlich.

2.5.2 Viskoelastisches Verhalten der Polymere

Das Wackeln, die Segmentbewegungen der linearen Molekülkette bei genügend hoher Temperatur rührt von der thermischen Energie und einem freien Volumen in den Polymeren her. Bei genügend tiefen Temperaturen wird die thermische Energie klein gegenüber der Schwellenhöhe der potentiellen Energie für Rotations- oder Translationssprünge der Polymersegmente und auch das freie Volumen wird sehr klein. Bei diesen tiefen Temperaturen sind die Wimmel- und Diffusionsbewegungen der Polymermoleküle eingefroren, und die Polymermolekülsegmente und Atomgruppen können nur Schwingungsbewegungen wie im idealen Festkörper ausführen. Dieser Zustand der Polymere wird als Glaszustand bezeichnet. Es scheint ein enges Temperaturintervall oder vielleicht auch eine bestimmte Temperatur T_g zu geben, unterhalb derer sich das Polymer im Glaszustand befindet. Die üblichste Methode zur Bestimmung von T_g besteht in der Messung des spezifischen Volumens des Polymers als Funktion der Temperatur oder auch der differentiellen spezifischen Wärme (DSC-Messung).

Amorphe Materialien zeigen mehrere Relaxationsprozesse, jeder ist mit einer mehr oder weniger ausgeprägten Abnahme des E-Moduls mit zunehmender Temperatur und mit unterschiedlichen Maxima in der Dämpfung verbunden (Abb. 14).

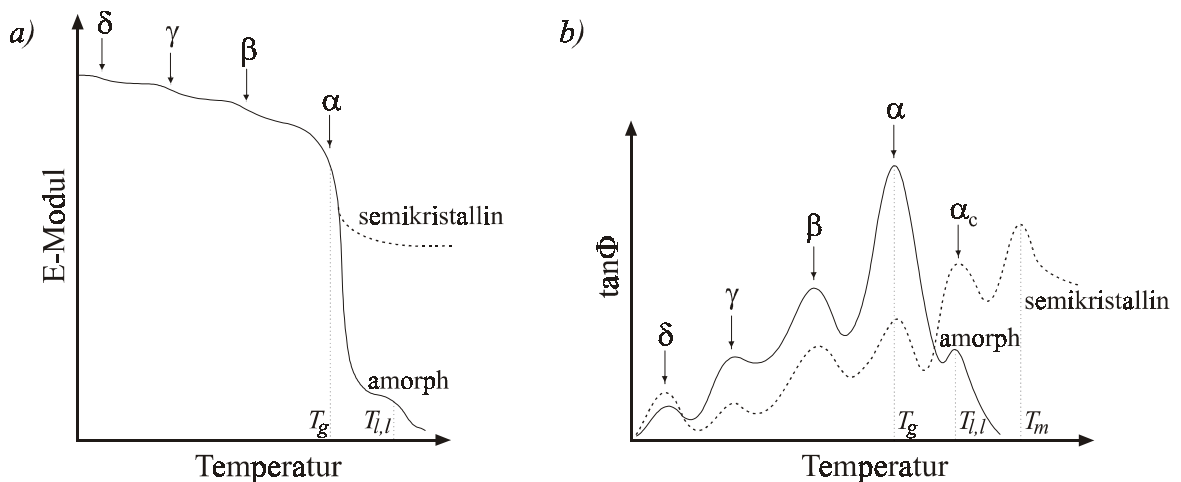


Abb. 14: Schematische Relaxationserscheinungen in amorphen (durchgezogene Linie) und semikristallinen (gestrichelte Linie) Polymeren gleicher chemischer Zusammensetzung. a) Modulverlauf mit dem steilen Abfall bei dem Glasübergang T_g ; b) Anelastisches Spektrum mit den charakteristischen Dämpfungspicks.

Die Kurve der Temperaturabhängigkeit des E-Moduls um T_g zeigt die Temperaturbereiche des viskoelastischen Verhaltens für ein amorphes Polymer (Abb. 14a). Der Temperaturbereich unterhalb T_g entspricht dem glasartigen Zustand. Hier ist das Polymer glasartig hart und splittet. Oberhalb T_g nimmt der Modul erst steil ab. In diesem Bereich mit stark temperaturabhängigem Modul werden die Eigenschaften am besten mit dem Begriff lederartig charakterisiert. Im nächsten Temperaturbereich bleibt der Modul mit zunehmender Temperatur annähernd konstant. Die Größe dieses Intervalls, das Gummi-Plateau genannt wird und in dem sich das Polymer gummiartig verhält, hängt von der Kettenlänge der Polymere ab.

Nach diesem Gummi-Plateau auf der Temperaturskala ist das Polymer elastisch und gummiartig, zeigt aber schon deutliche Fließerscheinungen, man könnte von einem Bereich gummiartigen Fließens sprechen ($T_{l,l}$), in dem die Bewegung der Gesamtmoleküle wichtig wird. Schließlich zeigt das Polymer bei noch höheren Temperaturen, in dem der Modul wieder stark abnimmt, nur noch einen sehr geringen Anteil der elastischen Deformation an der Gesamtdeformation, eine nur geringe elastische Erholung und es nimmt den Zustand einer Flüssigkeit an.

Der Temperaturbereich des glasartigen Zustandes und der des Überganges scheinen unabhängig von der Kettenlänge zu sein. Der Wert des Moduls im Gummi-Plateau ist ebenfalls unabhängig von der Kettenlänge. Aber die Temperaturbereiche des gummiartigen Fließens und des flüssigen Fließens hängen deutlich von der Kettenlänge ab [Tob67]. Im Bereich glasigen Ver-

haltens sind die Segmente der Polymerkette in bestimmten Lagen an den Plätzen eines gestörten Gitters eingefroren. Sie schwingen um diese fixierten Positionen, etwa so wie die Moleküle eines Molekulkristalls, aber sie bewegen sich kaum oder gar nicht von einem Gitterplatz auf einen anderen. Die zur Translation führende Art von Diffusionsbewegung, wie sie für Flüssigkeiten charakteristisch ist, beginnt erst oberhalb T_g . Im quasistationären Gummibereich erfolgen die Diffusionsbewegungen der Polymersegmente mit kurzer Reichweite sehr rasch, aber die Bewegung der gesamten Moleküle erfordert eine zusammenwirkende Bewegung vieler Segmente der Kette und ist besonders wegen Verhakungen der Moleküle, die als temporäre Vernetzungspunkte wirken, verzögert.

Die Dämpfungscharakteristika sind für ein amorphes und semikristallines Polymer in *Abb. 14b*) dargestellt. Der erste Temperaturbereich, die Tieftemperaturrelaxation entspricht der δ - und γ -Relaxation, die durch unterschiedliche Dämpfungsmechanismen hervorgerufen werden können [Boy73]: Bewegungen der seitlichen Gruppen in amorpher oder kristalliner Phase, kristalline Defekte, oder den quantenmechanischen Tunneleffekt für Bewegungen der verzweigten Kettensegmente. Die γ -Relaxation kann durch den "crankshaft"-Mechanismus der Polymerkette zustande kommen (siehe *Abb. 13* - Freiheitsgrad von Typ A) [Boy63]. Zum zweiten Temperaturbereich ($T < T_g$) gehört die β -Relaxation (bei ca. $0.75 \cdot T_g$), die durch lokale Bewegungen der Polymerkette (zwei bis drei aufeinanderfolgende monomere Einheiten) und der seitlichen Zweige verursacht wird. Bei einigen kristallinen Polymeren fehlt dieser Relaxationspeak, er kann vom Glasübergangspeak α überdeckt sein. Eine viel kleinere oder viel größere Testfrequenz kann den Peak getrennt darstellen. Bei der Glasübergangstemperatur vollzieht sich die α -Relaxation, infolge der Translationsbewegungen der Molekülachse. T_g umfaßt die systematische, halb zusammenwirkende Bewegung von 10 bis 20 Monomeren längs einer Polymerkette, die eine zahnradartige Bewegung zur angrenzenden Polymerkettenachse durchführen. Diese Relaxation ist vergleichbar mit der Korngrenzenrelaxation bei Metallen. Wenn die Probe abgeschreckt ist, verschiebt sich der Peak zu tieferen Temperaturen. Die $T_{l,l}$ - (bei amorphen Polymeren), α_c - (bei semikristallinen Polymeren) und T_m -Relaxationen (bei kristallinen und semikristallinen Polymeren) im Hochtemperaturbereich werden durch Diffusions- und Rotationsbewegungen des gesamten Moleküls verursacht. Die $T_{l,l}$ - und α_c -Relaxation sollten sich nicht unbedingt an der gleichen Stelle auf der Temperaturskala zeigen. Die $T_{l,l}$ -Relaxation (Übergang zwischen zwei Flüssigkeitsphasen) ist stark abhängig von der Molekülmasse und sie wird durch zunehmende Kristallinität oder Vernetzung zerstört.

Vergleicht man die beiden Kurven für ein ataktisches oder semikristallines Polymer in *Abb. 14b*), kann man folgende Schlußfolgerungen ziehen: amorphe Phasenübergänge, wie α - und β -Relaxation, werden mit zunehmender Kristallinität in ihrer Relaxationsstärke unterdrückt; die Peakhöhen bei den kristallinen Phasenübergängen (α_c und T_m) nehmen mit wachsender Kristallinität zu; die kristalline T_g ist ein wenig höher als die amorphe; die β -Relaxation erfolgt für den amorphen und den semikristallinen Zustand bei der gleichen Temperatur.

Der nicht kristalline Zustand befindet sich im thermodynamischen Ungleichgewicht, die Struktur relaxiert unter Abnahme ihrer freien Enthalpie. Die Dämpfung kann sehr hohe Werte erreichen (bis zu 10), die in unmittelbarer Beziehung zur Anwesenheit von zwei elastischen Phasen steht, entsprechend dem glasigen und gummiartigen Plateau. Der Modul kann vom

unrelaxierten (glasigen) bis zum relaxierten (gummiartigen) Zustand um mehr als drei Größenordnungen abnehmen. Das zeit- und temperaturabhängige Verhalten der Hauptrelaxation α ist weitgehend komplex: die scheinbare Aktivierungsenergie ist viel größer, als die Schwellenhöhe der potentiellen Energie. Mehrere molekulare Theorien sind entwickelt worden, um die Relaxationserscheinungen in Polymeren zu erklären. Die Standardtheorien von freiem Volumen [Coh59] und von der durch Entropie geregelten kooperativen Bewegung [Ada65] erklären die Dynamik im flüssigen und glasigen Zustand. Die neuesten Näherungen beschreiben den Flüssigkeit-Glas-Übergang (Hauptrelaxation) durch hierarchisch korrelierende molekulare Bewegung [Per88] oder durch quasi-Punktdefekte in ungeordneten Strukturen [Vit82]. Eine Zusammenfassung von verschiedenen Theorien über die molekulare Relaxation (Glasübergang und sekundäre Relaxationen) der Polymere ist z.B. in [McC67] gegeben.

3 Experimenteller Aufbau

Die Vibrating-Reed-Apparatur besteht im wesentlichen aus dem Vakuumsystem, der Temperaturregelung, der Schwingungsanregung, der Schwingungsdetektion und einem Rechner, der die Messungen steuert und teilweise auswertet. Die Schwingungsdetektion beruht hier auf dem Schattenwurfprinzip und nicht wie sonst üblich auf kapazitiver Detektion. Wesentliche Veränderungen gegenüber den Vorgängern [Hop86, Obe88, Böw92, Kab94, Zim97] bezüglich des Aufbaus sind der Umbau des Kühlsystems, die Verwendung eines neuen Ofens und Probenträgers, Verbesserung der Schwingungsdetektion, Umschreiben des Meßprogramms, Verwendung eines dritten Thermoelementes und neuen PI(D)-Reglers für die Temperaturregelung, sowie Datenerfassung über eine Soundkarte.

3.1 Aufbau des Vakuumrezipienten

Zur Messung ist ein kohlenwasserstofffreies Vakuum mit einem Druck $p \leq 10^{-4}$ mbar erforderlich. So wird die Luftreibung vermieden, die die Dämpfungsmessung verfälschen würde. Des weiteren würde sich die Anwesenheit schon geringster Mengen Kohlenwasserstoff bei Kondensation durch Dämpfungspeaks bemerkbar machen. Außerdem sollen auch bei hohen Temperaturen Reaktionen der Probenoberfläche mit Fremdatomen ausgeschlossen werden. Das Vakuum für die Messungen wird mit einer Turbomolekularpumpe (TSH 050 Fa. Pfeiffer-Balzers) und mit einer Drehschieberpumpe (DUO 2.5 Fa. Pfeiffer Vacuum) als Vorpumpe erzeugt. Zur Schwingungsisolation ist die Turbopumpe über einen Federungskörper und die Vorpumpe über einen langen Wellschlauch angeschlossen. Erschütterungen der Turbopumpe sind nur in einem schmalen Frequenzbereich um 1.5 kHz bemerkbar. Ab ca. 10^{-5} mbar kann auch eine völlig erschütterungsfreie Ionenzerstäuberpumpe (IZ 30 Fa. Leybold-Heraeus) benutzt werden. Wegen der begrenzten Leistung dieser Pumpe muß beim ersten Aufheizen nach dem Belüften oft die Turbopumpe benutzt werden. Das erreichte Vakuum liegt bei etwa 10^{-5} mbar.

Ursprünglich wurde der Vakuumrezipient von Bothe [Bot84] konzipiert und in mehreren Diplomarbeiten verändert. Beim Aufbau von Bothe befanden sich Probe, Probenheizung sowie das Mikroskopobjektiv mit der daran befestigten Anregerelektrode im Rezipienten. Kabus [Kab94] hat die Optik mit Hilfe eines Stereomikroskops ganz außerhalb des Rezipienten angeordnet. Am Rezipienten selbst hat sich seit den letzten Arbeiten an der Meßapparatur kaum etwas verändert. Um tiefere Temperaturen zu erreichen und eine bessere Zugänglichkeit der Probe zu erhalten, ist in dieser Arbeit die alte Kühlfalle gegen ein anderes Kühlsystem getauscht worden. Es besteht aus einem 36 cm langen und 4 cm dicken Edelstahlrohr, das an einem Ende offen ist. Am anderen Ende des Rohres befinden sich der Probenhalter und der Ofen. Das Rohr ist mit einem Normalspannring vakuumdicht an einem Reduzierkreuzstück befestigt, so daß sein Ende offen bleibt, damit flüssiger Stickstoff für die Kühlung der Probe

eingefüllt werden kann. Das zusammengestellte System wird durch einen Anschweißflansch in den Rezipienten eingeführt, so daß sich der Probenhalter mit der Probe in der Höhe des UHV-Fensters befindet (Abb. 15). Der Probenwechsel geschieht, indem man den Spannung zwischen Anschweißflansch und Reduzierkreuzstück abnimmt und das Vakuumrohr samt Probenhalter herauszieht.

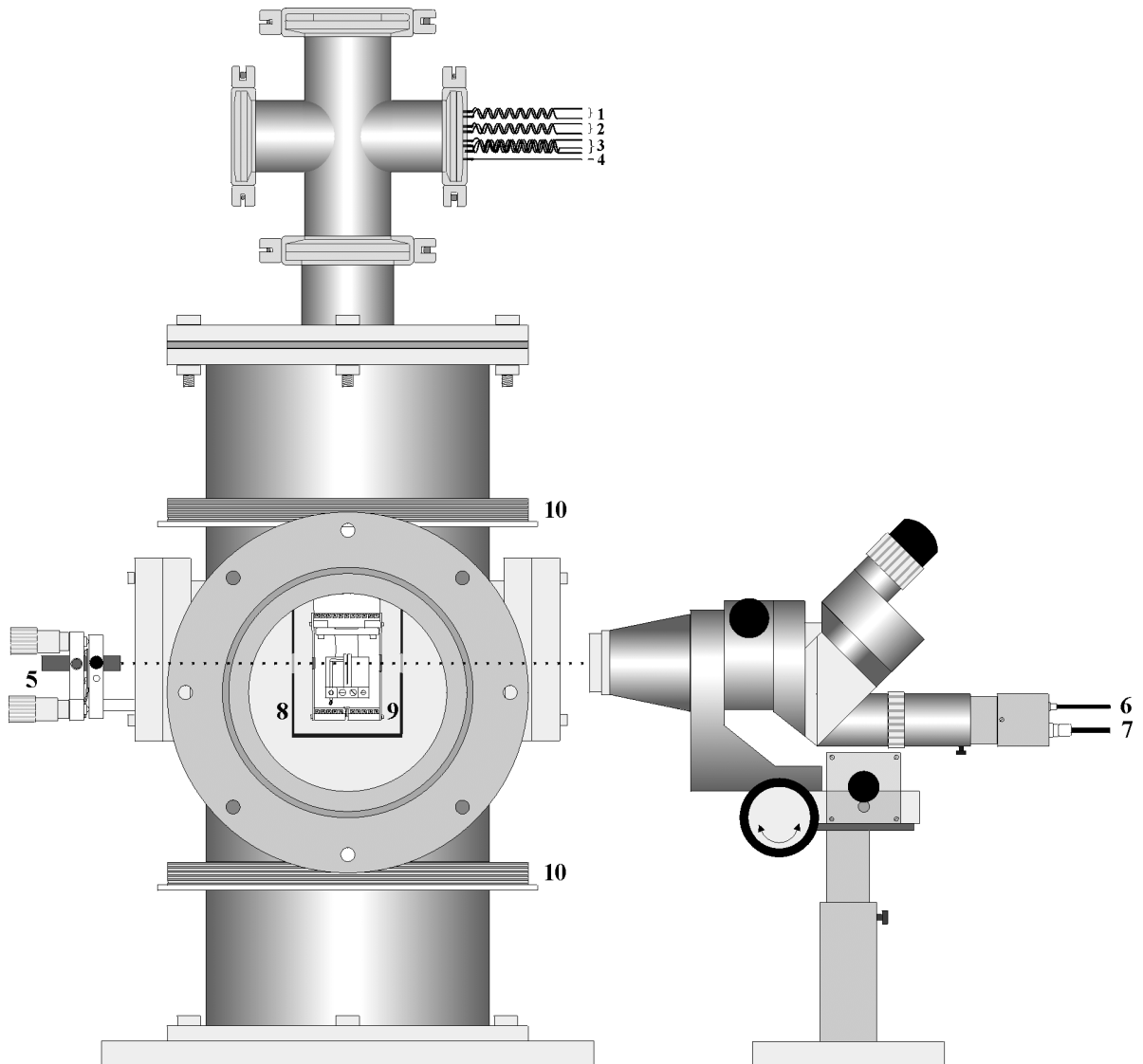


Abb. 15: Experimenteller Aufbau der Vibrating-Reed-Apparatur; Vakuumdurchführung für: 1,2 - Heizleitung; 3 - Anschluß für die Ausgleichsleitungen der 3 Thermoelemente; 4 - Stromdurchführung für die Elektrode; Bedeutung der anderen Ziffern: 5 - Laser mit dem justierbaren Halter; 6 - Ausgang für das Photosignal; 7 - Stromversorgung des Detektors; 8 - Strahlungsschirm; 9 - Ofen mit dem Probenhalter und Probe; 10 - Helmholtz-Spulen; 11 - Motor für das Nachjustieren des Mikroskops. Die Edelstahlfrontscheibe ist entfernt, um Einblick in das Innere des Rezipienten zu erhalten.

Das Kernstück des neuen Aufbaus ist der am Ende des Vakuumrohres befindliche Ofen (mit zwei separat steuerbaren Heizungen), bestehend aus Haube, einem Kupfermantel und dem oberen Teil, einem Klemmstück aus Edelstahl und Kupfer (*Abb. 16a*). Um Wärmeverluste zu vermindern, ist um den Ofen herum ein aus Alufolie angefertigter Strahlungsschirm angebracht. Mit dem neuen Aufbau liegt die tiefste noch erreichbare Temperatur um 90K. Die höchste Temperatur (ca. 870K) ist durch das Netzteil begrenzt. Die auf dem Klemmstück angebrachte Probe befindet sich im Strahlengang zwischen Laserdiode und Mikroskopobjektiv. Die Probe wird zwischen zwei Halteplättchen aus Edelstahl und Kupfer eingeklemmt und mit zwei Schrauben festgeschraubt (*Abb. 16b*). Vom Ofen gehen die mit Glasfaser-Isolation bezogenen Zuführungen der Heizungen und der Anregung und die drei Thermoelemente aus und werden entlang des Vakuumrohres bis zum Reduzierkreuzstück durch die Vakuumdurchführung geleitet.

3.2 Schwingungsanregung und -detektion

Die Anregung der Schwingung erfolgt durch resonante elektrostatische Kraft. Da die elektrostatische Kraft proportional zum Quadrat der Spannung ist, wird entweder Wechselspannung mit der halben Frequenz oder eine Überlagerung aus Wechselspannung und Gleichspannung benutzt. Die entscheidende Größe für die Effektivität der Anregung verschiedener Schwingungsmoden ist die Änderung der Kapazität durch die Auslenkung. Für höhere Biegemoden oder Torsionsmoden verändert sich der Abstand nicht mehr einheitlich, so daß die Kapazität nur noch wenig von der Auslenkung abhängt. Entsprechend nimmt die Stärke der Anregung stark ab und wird von der genauen Position der Elektrode abhängig. In ungünstigen Fällen können einzelne höhere Moden nicht angeregt werden. Um auch höhere Moden und Torsionsschwingungen noch genügend stark anzuregen, wird keine großflächige Elektrode, sondern eine seitlich angebrachte Elektrode, ein mit Keramikröhrchen isolierter Draht benutzt (*Abb. 16a*), der ein stark inhomogenes elektrisches Feld erzeugt. Dazu wird das Signal des Frequenzgenerators von einem Hochspannungsverstärker LA10A (Fa. Electro-Optic Developments) etwa um den Faktor 2000 verstärkt und mit einem überlagerten Gleichspannungsanteil an die Elektrode gelegt.

Die Abtastung der Schwingung geschieht auf optischem Weg. Bisher wurde eine von einem Konstantstrom-Netzgerät gespeiste 100W-Halogen-Projektionslampe benutzt. Um die unnötige Erwärmung der Probe zu vermeiden, wird jetzt eine fokussierbare 1 mW Laserdiode (OLSH-703P) verwendet. Die Aufheizung der Probe durch den Laser ist sehr gering. Die Wärmeleitfähigkeit der Proben beträgt etwa 6 mW/K, so daß die Temperaturerhöhung normalerweise unter 0.03 K bleibt. Das Mikroskop vergrößert den Probenschatten um den Faktor sechs und bildet ihn auf einen ca. 3 mm breiten Spalt ab, hinter dem sich eine schnelle PIN Photodiode samt Vorverstärker und Tiefpaßfilter befindet, der die tieferen Frequenzen unterdrückt. Die Nachführung des Mikroskops während der Messung erfolgt durch einen kugelgelagerten Schlitten, der von einem über den Parallelport gesteuerten Motor betrieben wird. Der Photoempfänger selbst wurde als Einschubzylinder mit Abdeckkappe, die gegen Umgebungs-

licht abschirmt, in dem Photoausgang des Mikroskops konstruiert (Abb. 15). Das Photosignal wird von der Soundkarte des Rechners aufgenommen, die die Rolle des A/D Wandlers übernimmt. Die Schwingungsamplitude der Probe beträgt charakteristischerweise einige Mikrometer. Aus der Amplitude des Photosignals kann man die Auslenkung der Probe berechnen.

3.3 Heizung und Temperaturregelung

Vibrating-Reed-Messungen werden in der Regel als Funktion der Temperatur und nicht als Funktion der Frequenz durchgeführt. Wichtiger als die absolute Genauigkeit der Temperaturmessung, ist hier ihre Reproduzierbarkeit. Um eine genaue Messung und kleine Temperaturgradienten zu erreichen und einen Verlust vor allem höherer Schwingungsmoden während der Messung durch Frequenzverschiebung zu vermeiden, ist die Temperatursteuerung relativ langsam (maximale Heizrate ca. 5 K/min).

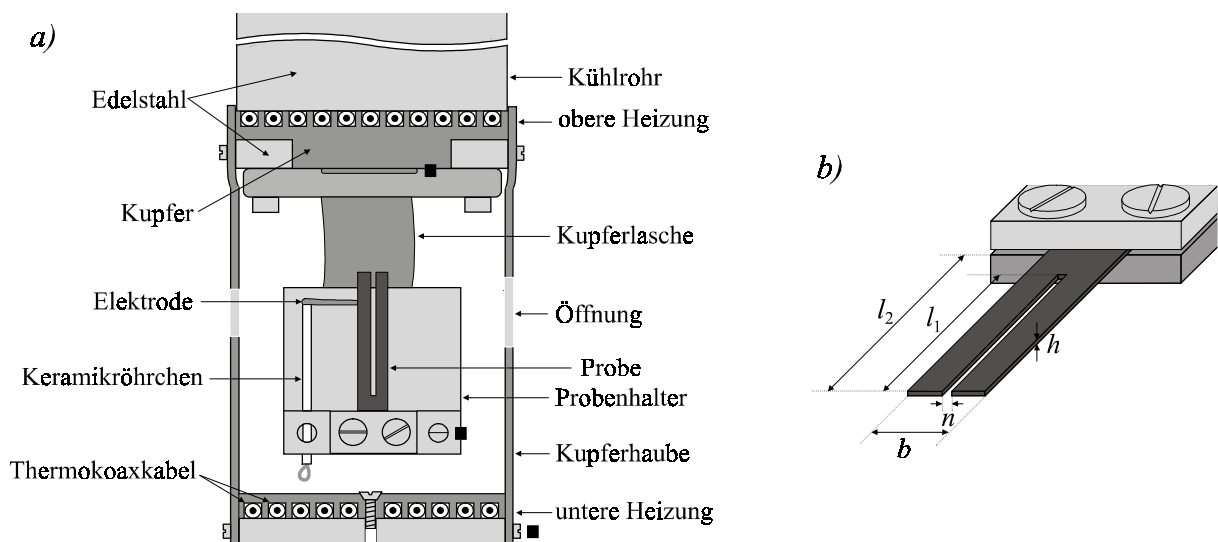


Abb. 16: a) Probe und Probenhalter mit dem Ofen. Die Befestigung des Probenhalters durch ein Kupferblech ermöglicht eine gute thermische Ankopplung bei gleichzeitiger mechanischer Abkopplung. ■ : deuten auf die Kontaktstellen der Thermoelemente hin; b) typische Abmessungen der verwendeten Proben: $l_1=20$, $l_2=23$, $b=4$, $h=0.3$, $n=0.45$ (alle Angaben in mm).

Bis auf kleine Öffnungen für den Laserstrahl ist die Probe von einem kupfernen, gut wärmeleitenden Ofen umgeben (Abb. 16a). Im Gegensatz zu den vorigen Arbeiten, in denen ein Pulsbreitenwandler durch eine Darlington-Leistungsstufe die Heizung im gepulsten Betrieb mit Spannung versorgt hat, werden jetzt die beiden aus Thermokoaxkabel bifilar gewickelten Ohmschen Heizungen – eine untere (ca. 50 cm, 6.9 Ω) und eine obere (ca. 35 cm, 4.75 Ω) – mit zwei getrennten Heizkreisen durch ein rechnergesteuertes Netzteil der Fa. Grundig (digi-

3 Experimenteller Aufbau

mess PN300 30V/2.3A) gespeist. Dadurch stehen unten maximal 36 W und oben 25 W an Heizleistung zur Verfügung. Die Steuerung und Regelung der beiden Heizungen übernimmt der Rechner mit einem PI-Algorithmus. Die Temperaturmessung erfolgt durch drei Ni/CrNi Thermoelemente. Jeweils ein Thermoelement befindet sich bei den Heizungen, wobei eines direkt an der oberen Heizung eingeklemmt ist, das andere wird mit einer Schraube auf der äußeren Seite der unteren Heizung fixiert. Das dritte Thermoelement wird mit einer Schraube auf dem Probenhalter neben der Einspannstelle befestigt (vgl. Abb. 16a).

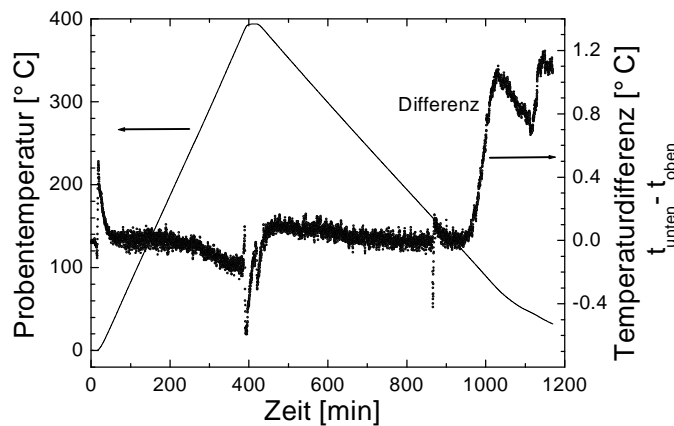


Abb. 17: Beispiel zur Demonstration der Leistungsfähigkeit des Temperaturreglers. Die Differenz ("Temperaturgradient") zwischen den Temperaturen der unteren und oberen Heizung beträgt 0.1 Grad. Die Heizrate beträgt 1 K/min, die Abkühlrate 0.5 K/min.

Durch die gute thermische Ankopplung konnte auf den Differentialteil des PID Reglers verzichtet werden. Der Proportionalteil orientiert sich an der Differenz der Proben temperatur zur Solltemperatur, der Intergralteil an den Differenztemperaturen zwischen Solltemperatur und der Temperatur des jeweiligen Heizers. Damit kann man Temperaturdifferenzen längs der Probe von ca. 0.1 K erreichen. In Abb. 17 ist ein Beispiel für ein Temperaturprofil und für den dazugehörigen Temperaturgradienten dargestellt. Die Angabe 'Temperaturdifferenz' in der Grafik setzt sich aus der Differenz zwischen den Temperaturen der unteren und oberen Heizungen zusammen. Die Referenz für die Thermoelemente bildet ein Metallblock, dessen Temperatur mit einem Temperatursensor (KTY 10) gemessen wird. Die Ausgangsspannung des Sensors in mV entspricht der Metallblocktemperatur in Kelvin. Diese Spannung samt den anderen drei Thermospannungen wird in regelmäßigen Intervallen durch ein Scanner-DVM von Fa. Keithley (199 DMM Scanner) ausgelesen.

Die Kühlung der Probe durch flüssigen Stickstoff ist wegen der besseren Zuführung jetzt bis etwa 90K möglich. Messungen niedrigerer Frequenzen während der Abkühlphase sind jedoch wegen der starken Erschütterungen durch den kochenden Stickstoff meist nur bedingt brauchbar. Auch deswegen werden Probenbalken in Stimmgabelform benutzt, deren gegeneinander schwingende Mode nur wenig an die Umgebung ankoppelt (Abb. 16b).

3.4 Magnetfeld

Zur Messung der magnetoelastischen Effekte wird ein homogenes, parallel zur Probenrichtung verlaufendes Magnetfeld benutzt. Dazu besitzt die Apparatur zwei von Obert [Obe88] annähernd in Helmholtzanordnung installierte Feldspulen, die sich, wie in *Abb. 15* zu sehen ist, außerhalb des Rezipienten befinden. Zimmermann [Zim97] hat das frühere stromgeregelte Netzgerät zur Erzeugung des Magnetfeldes mit den beiden Helmholtzspulen gegen ein strom- und spannungsgeregeltes Netzgerät Thurlby Thandar TSX1820P ausgetauscht, welches jetzt, wegen einer Fehlfunktion des IEC-Busses, über den seriellen Port (RS232C) angesteuert wird. Das Netzgerät wird stromgeregelt eingesetzt, dabei wird die Spannung auf 18 V begrenzt und der Strom meist in kleinen Schritten (ca. 0.25 A) bis 20 A geregelt. Rechnergesteuert können die Messungen mit zeitlich konstanten Magnetfeldern durchgeführt werden, außerdem kann das Magnetfeld bei verschiedenen Temperaturen hoch- und heruntergefahren werden, um die ganze Hystereseschleife für die Magnetisierung der Probe zu erzielen. Nach Messungen von Kabus [Kab94] beträgt die bei 1 A erreichte magnetische Feldstärke 215.6 A/m. Der errechnete theoretische Wert um die Probe herum liegt um 225 A/m, somit ist die maximale Feldstärke 4500 A/m. Um magnetoelastische Effekte vollständig zu unterdrücken, reicht die Feldstärke nur für die untersuchten metallischen Gläser aus. Um auch im Fall anderer ferromagnetischer Proben die magnetoelastischen Effekte zu vermeiden, ist abhängig von Probenform und Abmessung [Kne62] ein um eine Größenordnung höheres Magnetfeld erforderlich.

3.5 Meßablauf

Der eigentliche Meßablauf gliedert sich in zwei Abschnitte, den der Probeneinspannung bis zur Evakuierung des Rezipienten und den der Erstellung der Parameterdatei sowie der Einstellung meßspezifischer Parameter direkt im Meßprogramm. Vor dem Einbau in den Probenhalter werden die Proben mit Aceton gereinigt, um Dämpfungspeaks, die von Oberflächenverunreinigungen herrühren, zu vermeiden. Nach dem Einbau der Probe in den Probenhalter, Fixieren der Anschlüsse von Thermoelementen und Anreger Elektrode, Befestigen der Haube an der oberen Heizung und Einführung des Vakuumrohres durch den Anschweißflansch in den Rezipienten, sollte die Güte der Isolation der Elektrode überprüft werden, da es am Keramikröhrchen gelegentlich zum Masseschluß kommt, bzw. sich die Isolationsfähigkeit der Keramik nach Messungen bei höheren Temperaturen verschlechtert haben kann. Für jede Probe werden die Resonanzfrequenzen bestimmt. Oft genügt Klopfen gegen die Apparatur, um die Schwingungen anzuregen. Zum Auffinden der Resonanzfrequenzen steht neben dem manuellen Durchfahren der Resonanzfrequenzen direkt am Funktionsgenerator ein Programm zur Verfügung, welches automatisch breite Frequenzbereiche durchläuft und gleichzeitig die Schwingungsamplituden mißt. Die mit der Eigenfrequenz schwingende Probe hilft bei der optimalen Einstellung der Detektionsbedingungen. Das Mikroskop wird in senkrechter Richtung

3 Experimenteller Aufbau

von Hand am Mikroskopfuß justiert, die Schärfeneinstellung erfolgt an Mikroskop selbst (Abb. 15). Die Feinjustierung senkrecht auf dem Strahlengang findet mit dem über den Parallelport gesteuerten Motor statt. Zur optischen Kontrolle des Sinussignals wird dieses zusätzlich an ein Oszilloskop geleitet, wodurch auch das Justieren des Mikroskops mittels des Motors erleichtert wird.

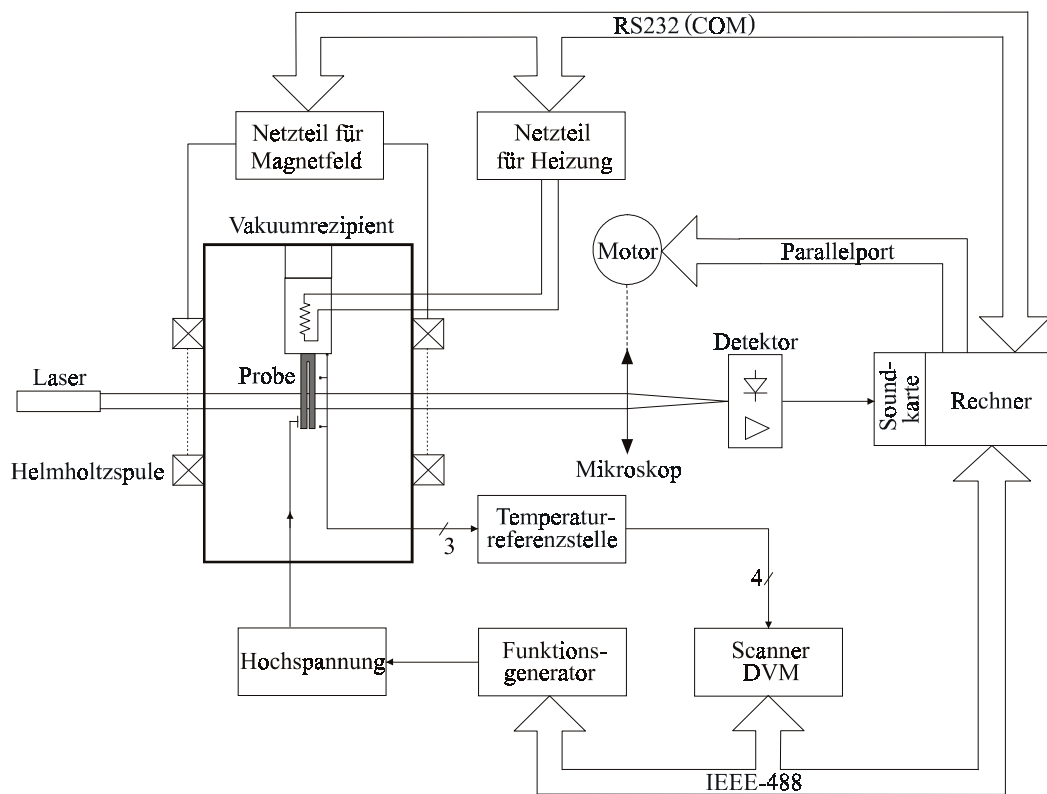


Abb. 18: Blockschaltbild des elektrischen Aufbaus.

Für die erste Messung ist meist eine lange Pumpzeit nötig, damit beim ersten Aufheizen das Vakuum nicht zu schlecht wird. Nach der Einstellung des Detektionssystems, Festlegung der für die Messung relevanten Parameter, wie Vorgabe des gewünschten Temperaturprofils und der Resonanzfrequenzen mit den entsprechenden Verstärkungsfaktoren für die Anregung, ggf. Vorgabe des Magnetfeldes und Starten des Programms, läuft die Messung automatisch. Es werden während der Messung umfangreiche Datenmengen abgespeichert, die einen schnellen Überblick über die Messung erlauben und gleichzeitig eine Analyse (Debugging) der möglichen Fehler erleichtern. Die Steuerung der Versuchsanlage erfolgt über ein IEEE-Bus-System und teilweise über die serielle Schnittstelle RS232C der Geräte (Abb. 18). Die mechanischen Schwingungen der Probe werden rechnerisch über den Funktionsgenerator (DS335 Stanford Research Systems, 10MHz) angeregt, der den Wechselspannungsanteil für den Hochspannungsverstärker (LA10A, Fa. Electro-Optics-Developments) liefert. Die frei abklin-

gende Schwingung der Probe wird über die Soundkarte (16 Bit, AD1816 - Abtastfrequenz bis 55.2 kHz) des Rechners erfaßt, deren LINE (ggf. MIC) Anschluß als Eingang für das Photosignal dient (für die weiteren Einzelheiten der Ansteuerung der Soundkarte siehe *Anhang*). Die Bestimmung von Frequenz und Dämpfung erfolgt 'online' aus den von der Soundkarte aufgenommenen Daten.

Für den meist vorliegenden Fall schwacher Dämpfung (Q^{-1} bis 10^{-2}) ist ein Algorithmus entwickelt worden, der die Amplitude und Phase der frei abklingenden Schwingung als Funktion der Zeit bestimmt [Har99]. Als Referenz für die Phase dient eine Sinusfunktion mit dem bis auf etwa 0.1% genauen Vorgabewert für die Frequenz. Da sich Amplitude und Phasendifferenz nur langsam ändern, kann dabei die Zahl der Stützstellen klein bleiben. Die Auswertung erfolgt blockweise, für Blöcke von typisch 100 Perioden sind der Schätzwert der Frequenz und geringe Dämpfung eine gute Näherung. Mittlere Amplitude und Phase können für jeden Block durch Fouriertransformation bestimmt werden. Diese berechneten Werte werden durch eine exponentielle Funktion angepaßt und durch Logarithmieren umgerechnet. Wenn die Dämpfung groß wird (in der Praxis $Q^{-1} > 10^{-2}$), ist die Näherung der während des Datenblockes konstanten Amplitude nicht mehr geeignet. Für hohe Dämpfungen ist die Zahl der Meßpunkte schon durch die Dämpfung bestimmt und nicht mehr so hoch wie bei schwacher Dämpfung. Die anzupassende Funktion wird um die Startwerte (Schätzwert für die Frequenz und Dämpfung) linearisiert und die neuen Parameter durch lineare Anpassung bestimmt. Für Amplitude und Phase sind dabei keine Startwerte nötig, denn hier werden echt lineare Parameter benutzt. Frequenz, Dämpfung und Amplitude können aus den angepaßten Werten berechnet werden [Har99].

Frequenzen und Dämpfungen verschiedener Moden können im Wechsel bestimmt werden. Begrenzt wird die Frequenzmessung meist durch die Temperaturmessung, die Stabilität der Zeitbasis oder die Signalqualität. Erreicht wird normalerweise eine Genauigkeit der Dämpfungsmessung von ca. 2%, wobei hier oft mechanische Störungen oder die Nichtlinearität der Schwingung die begrenzenden Faktoren darstellen.

Eine übliche Messung dauert abhängig vom Temperaturprofil 20-36 Stunden. Mit dem oben beschriebenen Vakuumrezipient und der Versuchsanordnung werden ausschließlich massive Proben, wie in *Abb. 16b*) gezeigt, untersucht (in dieser Arbeit metallische Gläser und Fe_3Al intermetallische Verbindungen). Dünne Schichten könnten nach kleinen Umbauten, mit Verwendung eines neuen Probenhalters und des Lichtzeigerprinzips, auch gemessen werden. Da jedoch hierfür eine andere Apparatur [Kem96, Har99] zur Verfügung stand, wurden die Polymerschichten dort untersucht (siehe Kapitel 5).

4 Messungen und Diskussion für Fe₃Al

Die Messergebnisse gliedern sich nach den untersuchten Materialien in zwei Abschnitte. Massive Proben aus Fe-Al intermetallischen Verbindungen mit einer Zusammensetzung um die Stöchiometrie von Fe₃Al (dieses Kapitel) und dünne Polyparaphenylenvinyl (PPV)-Schichten auf Substraten aus Si (siehe Kapitel 5) sind in dieser Arbeit untersucht worden. Die Fe₃Al-Proben sind meist wegen ihrer ferromagnetischen Eigenschaften mit dem schon im Kapitel 3 beschriebenen experimentellen Aufbau gemessen worden, die PPV-Polymerschichten mit einer anderen Apparatur, die speziell für die Untersuchung dünner Schichten optimiert worden ist [Har99].

4.1 Proben der intermetallischen Verbindung Fe₃Al

4.1.1 Struktur von Fe-Al

In diesem Abschnitt wird in Kürze die im Mittelpunkt des Interesses stehende intermetallische Verbindung Fe-Al dargestellt. Die intermetallischen Phasen kristallisieren als geordnete Mischkristalle. Die entstehende Struktur ist abhängig vom Mischungsverhältnis der beteiligten Elemente. Dabei besetzen die beiden Atomsorten jeweils ein eigenes Untergitter. Die B2- und D0₃-Strukturen bestehen aus kubisch raumzentrierten Gittern und werden als offene Strukturen bezeichnet (Abb. 19).

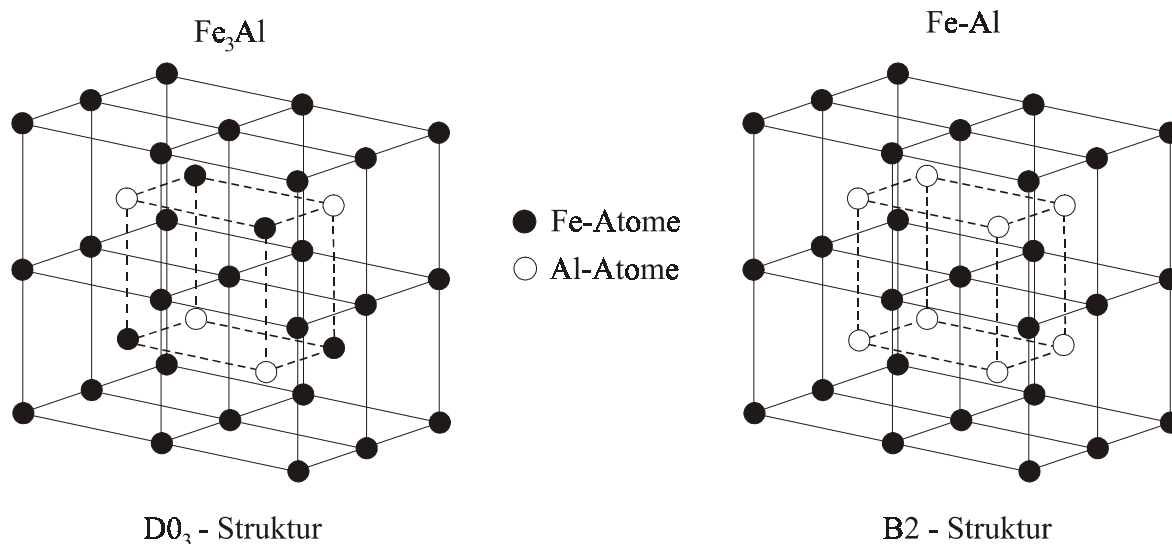


Abb. 19: Kristallstruktur binärer Fe-Al intermetallischer Verbindung.

Binäre Fe-Al-Legierungen mit genügend Al Konzentration (> 20 at.%) können zwei langreichweitige Ordnungen bilden: DO_3 (Fe_3Al) und B2 (FeAl). Die Fe_3Al -Phase (auch α_1 oder α'' genannt) ist bei nicht zu hohen Temperaturen (unterhalb 825 K) im Konzentrationsbereich 23...37 at.% Al stabil, während die FeAl -Phase (auch α_2 oder α' genannt) abhängig von der Al-Konzentration nur bei höheren Temperaturen stabil ist. Eine bei hohen Temperaturen auftretende Phase (bis ca. 45 at.% Al) ist die ungeordnete kubisch raumzentrierte A2-Struktur (α -Phase) (siehe Abb. 20).

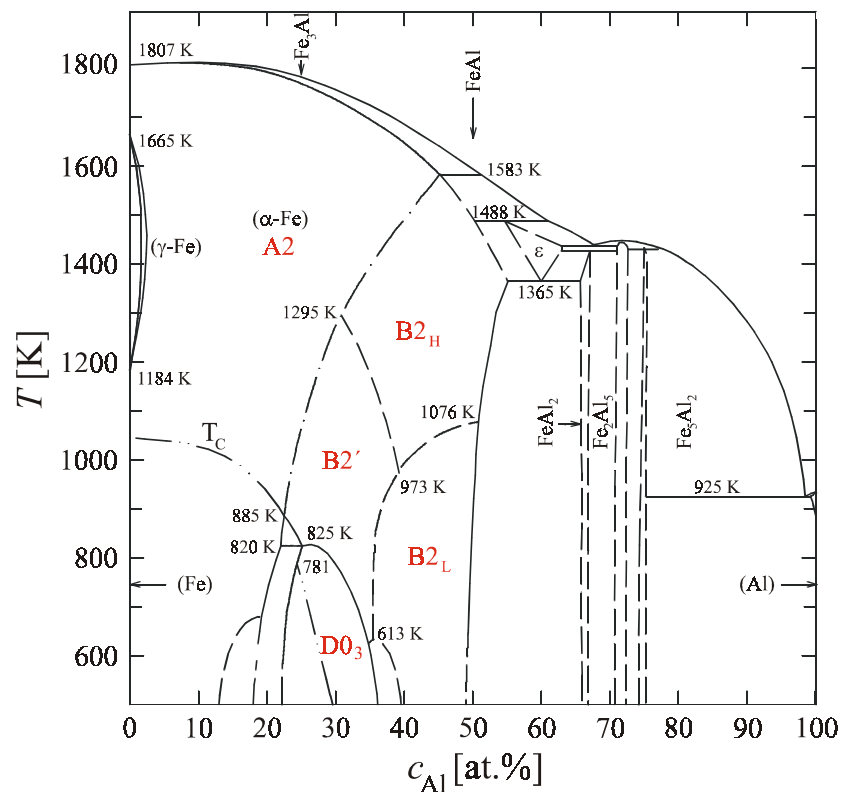


Abb. 20: Phasendiagramm des Fe-Al Systems (nach Predel [Pre91]).

In der geordneten B2-Phase sitzen die beiden Atomsorten auf zwei verschiedenen, um einen halben Gittervektor gegeneinander verschobenen, primitiv kubischen Untergittern. Bei der DO_3 -Struktur ist je die Hälfte der Plätze des zweiten Untergitters so mit Al und Fe besetzt, daß die Al-Atome größtmögliche Abstände einnehmen (Abb. 19). Zusammensetzung und Eigenschaften dieser Legierungen sprechen empfindlich auf die Herstellung der Proben und deren Wärmebehandlung an, also auf die Glüh Temperatur, die Glühdauer, die Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeit.

Aus dilatometrischen, kalorimetrischen und E-Modulmessungen [siehe Kös80], aus der Berechnung der thermodynamischen Zustandslinien [Schü81] oder mit Hilfe der thermischen Analyse [Schü80] kann das Phasendiagramm der Fe-Al intermetallischen Verbindung (Abb. 20) bestimmt werden. Die Grenzkurve zwischen A2 und B2' schneidet die Kurve der Curie-

temperatur der raumzentrierten α -Mischkristalle mit statistischer Atomverteilung bei 23 at.% Al und 885 K. Unterhalb dieses Schnittpunktes entsteht ein dreieckähnliches Zweiphasenfeld der Kristallarten A2 und B2', das bis zu einer Gerade zwischen 22.3 bis 25.5 at.% Al bei 820 K reicht. Bei dieser Temperatur wandelt sich in dem angegebenen Konzentrationsbereich B2' in D0₃ um. Unterhalb 820 K liegt ein Zweiphasenfeld (A2+D0₃) vor, dessen Grenzen mit sinkender Temperatur eisenreicher werden. Die B2'-Mischkristalle zwischen 25.5 und 35 at.% Al wandeln sich bei sinkender Temperatur direkt in D0₃-Kristalle um. Die Umwandlungskurve steigt von 820 K auf 825 K bei ca. 26.5 at.% Al und fällt mit zunehmendem Aluminiumgehalt beschleunigt auf 613 K bei 35 at.% Al ab. Die D0₃-Mischkristalle sind ferromagnetisch, ihre Curietemperatur nimmt zunächst linear, späterhin mit zunehmendem Aluminiumgehalt beschleunigt ab. Die Kurve der magnetischen Umwandlung beginnt an der aluminiumreichen Seite des (A2+D0₃)-Feldes bei ca. 24.8 at.% Al und 781 K. Die Curietemperatur fällt bis 32 at.% Al stetig auf 60 K ab.

Die geordnete FeAl-Phase mit B2-Struktur hat eine Hochtemperatur (B2_H)- und eine Raumtemperatur (B2_L)-Modifikation. Die B2_L → B2_H-Umwandlung findet zwischen 973 K und 1076 K statt, sie ist reversibel und unabhängig von der Leerstellenkonzentration. Die FeAl-Umwandlung läßt sich von 50 bis 39.5 at.% Al verfolgen. Ihre Temperatur wird dabei auf 973 K herabgesetzt, wobei die Umwandlungskurve mit einer zweiten zusammentrifft, die von 30.5 at.% Al und 1295 K ausgeht. Der Tripelpunkt bei dieser Temperatur ist zugleich der Schnittpunkt der Grenzkurven von B2' und B2_H gegenüber den A2-Mischkristallen.

4.1.2 Mechanische Eigenschaften von Fe-Al

Fe-Al-Legierungen werden wegen ihrer hervorragenden mechanischen, magnetischen und dissipativen Eigenschaften viel benutzt. Sie werden in unterschiedlichen Anwendungen eingesetzt, weil sie eine höhere Festigkeit als das reine Eisen besitzen, ein niedriges spezifisches Gewicht haben und bei hohen Temperaturen eine gute Korrosionsbeständigkeit gegenüber Sauerstoff und Schwefel zeigen. Außerdem erreichen diese Legierungen bei einer Zugabe von weiteren Legierungselementen wie Cr [McK89] und von Kohlenstoff [Bal99, Bal00, Pra01] eine gute Duktilität bei Raumtemperatur. Sie können relativ preisgünstig aus den billigen Bestandteilen mit inzwischen weit verbesserten Produktionsverfahren [Dee98] hergestellt werden.

Neben Eigendefekten (Leerstellen, Versetzungen) können auch kleine interstitielle Verunreinigungen (C, N) im Material vorhanden sein. Falls eine lokale Spannung anliegt, bewirken die Anwesenheit der substitutionellen Atome und der Zustand der Ordnung das Spektrum der inneren Reibung. Bei erhöhten Temperaturen beeinflußt die Mobilität der interstitiellen Atome oder Leerstellen die mechanischen Eigenschaften.

Im Gegensatz zu vielen Untersuchungen der langreichweitigen Umstrukturierung in binären Fe-Al-Legierungen [Sno41, Mor96, Mor97], beschäftigen sich nur wenige Veröffentlichungen mit der Untersuchung kurzreichweitiger Umordnung von Kohlenstoffatomen, die bei D0₃- oder B2-Ordnung [Hre63, Tan71] von entsprechenden dissipativen Mechanismen be-

gleitet werden. Die Anwendung der auf die Defektmobilität hochempfindlichen mechanischen Spektroskopie erlaubt die Untersuchung der Diffusionsfähigkeit der C-Atome sowie der kurzreichweitigen Ordnung in Folge des Übergangs zwischen geordneter und ungeordneter FeAl-Phase [Gol98]. Das Verlustmaximum für den Relaxationspeak, insbesondere für spannungsinduzierte Sprünge der interstitiellen C-Atome in bcc-Metallen (Snoek-Effekt) ist durch die Debye-Gleichung beschrieben (siehe Gleichung 5). Der Sprung eines Kohlenstoffatoms ist der elementare Schritt für die C-Diffusion. Die Temperaturabhängigkeit der Sprungwahrscheinlichkeit wird durch die bekannte Arrhenius-Gleichung (Gleichung 7) gegeben.

In Fe-Al-Legierungen gibt es wie in anderen Metallen auch, wegen der Wechselwirkung zwischen substitutionellen und interstitiellen Atomen eine Reihe von nicht äquivalenten Energiezuständen für Zwischengitteratome. In diesem Fall wird fast immer die logarithmische Normalverteilung von Relaxationszeiten (τ) für das kontinuierliche Spektrum benutzt [Now72]. Wenn der Snoek Peak auf der Temperaturskala bei fixierter Frequenz gemessen wird, ergibt sich die Dämpfung zu:

$$Q^{-1}(T) = Q_m^{-1} \cosh^{-1} \left\{ \frac{H}{k \cdot r_2(\beta)} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right) \right\} \quad (44)$$

Dabei ist Q_m^{-1} die Peakhöhe, T_m die Peaktemperatur, β ist ein Maß für die Breite der Verteilung von Relaxationszeiten, $r_2(\beta) = \Delta(T^{-1})(\beta) / \Delta(T^{-1})(\beta = 0)$ ist die Peakbreite relativ zur Breite eines Debye-Peaks, $\Delta(T^{-1})(\beta = 0)$. Die Verbreiterung des Snoek-Peaks relativ zum Debye-Peak mit einer einzigen Relaxationszeit ($\beta = 0$ und $r_2(\beta) = 1$) ist unter der Annahme berechnet, daß die symmetrische Verbreiterung durch die logarithmische Normalverteilung der Relaxationszeiten infolge räumlicher Verteilung der Kohlenstoffatome auf unterschiedlichen Plätzen verursacht wird. Für die analytische Beschreibung des verbreiterten Relaxationspeaks müssen die Aktivierungsenthalpie, die Peakgröße und β verwendet werden.

4.1.3 Probenherstellung

Die Aluminiumkonzentration der in dieser Arbeit untersuchten Legierungen liegt um die stöchiometrische Zusammensetzung von Fe₃Al. Die Proben sind in Stimmgabelform ausgesägt und angefertigt worden (Abb. 16b), damit erreicht man bei der gegeneinander schwingenden Mode der Probenbalken eine maximale Entkopplung der störenden Wechselwirkungen an der Einspannstelle [Bau85]. Die verwendeten Proben mit leicht unterschiedlicher Al- und C-Konzentration werden mit A, B, C und D gekennzeichnet. Damit können die Messergebnisse besser verfolgt werden.

Probe A: Fe-26.28¹ at.% Al Einkristall ([310] - Kristallorientierung längs der Probe, angegebener Wert), hergestellt am Institut für Materialphysik der Universität Münster mit dem in-

¹ Die Zusammensetzung der Proben wurde im Institut für Geowissenschaften (Prof. D. Zachmann, TU Braunschweig) mit optischer Emissionsspektroskopie bestimmt.

duktiven Schmelzverfahren in einem Aluminiumoxid-Tiegel umgeben durch einen Graphit-Mantel, um die Heizleistung zu erhöhen. Der Kohlenstoffgehalt für diese Probe liegt bei etwa 0.028 at.%.

Probe B: Fe-24.25 at.% Al Einkristall ($[1\bar{1}2]$ - Kristallorientierung längs der Probe, gemessener Wert), hergestellt mit dem induktiven Schmelzverfahren und Bridgman-Methode in einem Aluminiumoxid-Tiegel ohne Kohlenstoff in seiner Umgebung. Temperaturbehandlung: nach 36 h Anlassen bei 1200 °C Abkühlung mit 2 K/min bis 600 °C und danach bis Raumtemperatur mit 0.25 K/min, um eine maximal geordnete D0₃-Struktur zu erreichen. Die Kohlenstoff-Konzentration liegt unter der Nachweisgrenze von 0.008 at.%.

Probe C: Fe-23.9 at.% Al Einkristall ($[231]$ - Kristallorientierung längs der Probe, gemessener Wert), hergestellt und C-Gehalt wie *Probe B*. Sie ist jedoch in einfachen Biegebalken (Zunge) angefertigt worden.

Probe D: Fe-26.6 at.% Al Polykristall, hergestellt mit dem induktiven Schmelzverfahren wie vorher. C-Konzentration ähnlich wie bei den *Proben B* und *C*. Temperaturbehandlung: freies Abkühlen im Ofen.

Die *Proben B, C, D* sind am Institut für Metallphysik und Nukleare Festkörperphysik der TU Braunschweig hergestellt worden. Die anderen Fremdatomkonzentrationen (Cr, Zn, Mn, Mo, Si) liegen im Bereich von 4 bis 700 ppm. Die *Probe A* wurde am intensivsten untersucht, da sie den größten Kohlenstoffgehalt hat, so daß der Snoek-Effekt durch unterschiedliche thermische Behandlungen qualitativ besser verfolgt werden kann.

4.2 Vibrating-Reed-Messungen an Fe₃Al Kristallen

Die Messungen sind mit konstanten Heizraten (0.5 – 2 K/min) im Temperaturbereich 90 K – 970 K durchgeführt worden. Die Effekte der Wärmebehandlung, des Abschreckens in Wasser, der Kristallorientierung, des Magnetfeldes und der plastischen Verformung sind untersucht worden. Die Dämpfungsmessungen zeigen bei allen Proben prinzipiell drei Relaxationspeaks, die im Zusammenhang mit einer Reorientierung von Punktdefekten diskutiert werden. Sie werden im folgenden nacheinander dargestellt.

4.2.1 Dämpfungsmessung – Überblick

Abb. 21 zeigt eine typische Temperaturabhängigkeit der Dämpfung für die *Probe A*. Man kann vier deutliche Dämpfungsmaxima sehen: einen durch plastische Verformung hervorgerufenen Tieftemperaturpeak um 190 K (cold-work-Peak), den Snoek-Peak bei 500 K, einen kleinen dritten Peak um 720 K (X-Peak), dessen Ursache noch nicht geklärt ist, und ein Hochtemperaturmaximum, den Zener-Peak bei 900 K.

Der Tieftemperaturpeak um 190 K wird unmittelbar nach der plastischen Verformung beobachtet, seine Höhe nimmt mit dem Tempern ab, der Peak verschwindet nach dem Anlassen

bei 960 K vollständig. Auf weitere Details bezüglich des cold-work-Peaks wird in Kapitel 4.2.5 eingegangen.

Der durch spannungsinduzierte Diffusion der Kohlenstoffatome verursachte Snoek-Peak hängt stark von der Temperaturbehandlung ab und zeigt sich breiter als der Debye-Peak des anelastischen Standardfestkörpers (Abb. 22), entsprechend einer energetischen Verteilung der Zwischengitterplätze infolge unterschiedlicher Umgebungen. Die Breite der Verteilung von Relaxationszeiten (Parameter β aus Gleichung 44) läßt sich zu $\beta \approx 2.19$ bestimmen. Der Snoek-Peak wird in einem eigenen Abschnitt noch näher untersucht (Kapitel 4.2.3).

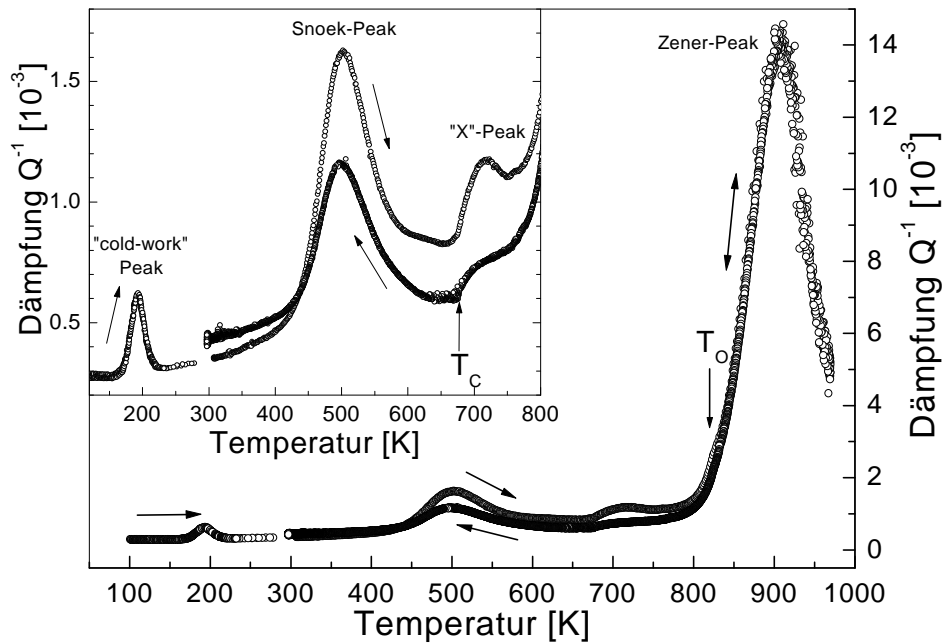


Abb. 21: Temperaturabhängigkeit der Dämpfung ($f \approx 350$ Hz) mit dem cold-work-Peak ($T = 190$ K), dem Snoek-Peak ($T = 500$ K), dem X-Peak ($T = 720$ K) und dem Zener-Peak ($T = 900$ K) für die Aufheiz- ($dT/dt = 2$ K/min) und Abkühlphase ($dT/dt = 0.5$ K/min) für Probe A. $T_C = 677$ K, $T_O = 825$ K.

Der Peak um 720 K (nach Vorschlag von Golovin [Gol01] als X-Peak bezeichnet) scheint abhängig von der Temperaturbehandlung und vom Kohlenstoffgehalt zu sein. Auf die möglichen Ursachen dieser Relaxationserscheinung wird an späterer Stelle (Kapitel 4.2.6) eingegangen.

Der Zener-Peak wird nicht durch die thermische Behandlung beeinflusst und seine Breite entspricht ungefähr dem Debye-Peak. Entsprechend der LeClaire-Lomer-Näherung [LeC54] soll die Relaxationsstärke ($\Delta = 2 \cdot Q_m^{-1}$) mit zunehmender Al-Konzentration steigen, aber diese Zunahme ist, abhängig von der Meßfrequenz, nur bis ca. 20 at.% Al bemerkbar, danach nimmt die Relaxationsstärke ab.

Der Zener-Peak wird bei Fe-Al-Legierungen mit Al-Konzentration größer als 11 at.% Al beobachtet [Fis62, Gol01]. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Proben (Fe₃Al) und bei Frequenzen von einigen 100 Hz bis zu einigen kHz befindet sich der Zener Peak im Temperaturbereich der B2-Phase. In diesem Bereich ist der Effekt der Ordnung größer als der Effekt der Al-Konzentration. In völlig geordneten Strukturen (d.h. bei exakt stöchiometrischer Zusammensetzung) sollte die Dämpfung durch spannungsinduzierte Reorientierung der substitutionellen Atompaare theoretisch ganz eliminiert sein. Daß wir ihn deutlich sehen, liegt an der Abweichung (26.28 at.% Al) von der Stöchiometrie (25 at.% Al) und / oder an bei der hohen Temperatur im Gleichgewicht vorhandenen Leerstellen. Die Aktivierungsenthalpie und die Relaxationszeit für den Zener-Peak liegen für die *Probe A* bei $\Delta G = 2.28 \pm 0.02$ eV und $\tau_0 = 10^{-16}$ sec.

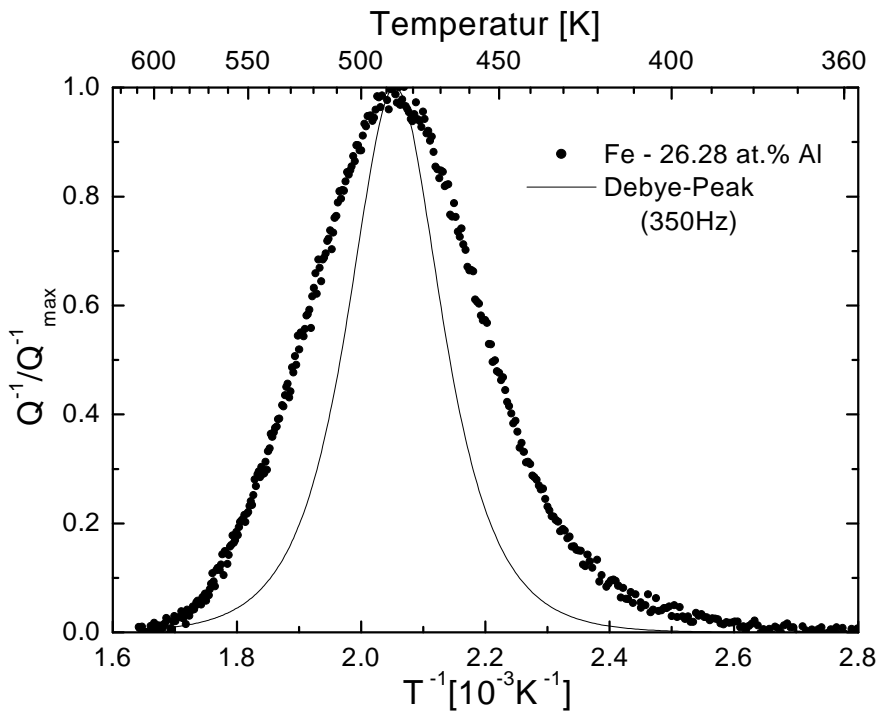


Abb. 22: Vergleich zwischen Snoek-Peak und Debye-Peak.

4.2.2 Modulmessung – Überblick

Mit dem Free-Decay Verfahren wird mit der Dämpfung gleichzeitig auch die Resonanzfrequenz des schwingenden Balkens ermittelt. Aus der Eigenfrequenz ($f = \omega / 2\pi$) des schwingenden Doppelbalkens, seiner Geometrie und Dichte ($\rho = 6.2 \pm 0.2$ g/cm³) kann man näherungsweise mit Hilfe der Formel $E = [\omega^2 I 2 (1 - N^2) l^4 \rho] / h^2 z^4$ den elastischen Modul berechnen². Dabei sind l die Balkenlänge, h die Balkendicke, z ein von der Schwingungsmode

² Die Berechnung des Moduls ist wegen der ungleichmäßigen Probendicke, ungewisser Querkontraktionszahl und der Stimmgabelform (für die *Probe A, B*) mit einem relativ großen Fehler behaftet.

abhängiger Parameter und N die Querkontraktionszahl. Für die *Probe A* ergibt sich so aus der Eigenfrequenz von $f = 350$ Hz für den elastischen Modul bei Raumtemperatur ein Wert von 50 GPa. Da der elastische Modul stark orientierungsabhängig ist, kann bei einer anderen Bestimmung des Moduls die Orientierung des Kristalls längs der mechanischen Beanspruchung berücksichtigt werden. Mit den elastischen Nachgiebigkeitskonstanten [Lan90] und dem für die [310]-Richtung berechneten Orientierungsparameter ($\Gamma = 0.095$) ergibt sich aus Gleichung (12) für den Young-Modul der *Probe A* bei Raumtemperatur ein Wert von 76.5 GPa. Der (aus S_{ik}) berechnete Modul von 230 GPa für die *Probe B*³ im Fall der $[1\bar{1}2]$ -Richtung ist mitunter - wie bei der *Probe A* auch - um 35% größer, als der aus der Biegeschwingung (Frequenz) ermittelte elastische Modul von 150 GPa. Der andere Einkristall (*Probe C*) ergibt für die [231]-Richtung einen aus S_{ik} berechneten elastischen Modul von 140 GPa. Dieser Wert liegt in sehr guter Übereinstimmung mit dem aus dem Experiment ermittelten elastischen Modul von 130 GPa. Dabei sollte man berücksichtigen, daß die *Probe A* und *B* stimmgabelförmig sind, während die *Probe C* ein einfacher Biegebalken ist. So ist der experimentell bestimmte Modul für die *Probe C* mit einem viel kleineren Fehler behaftet.

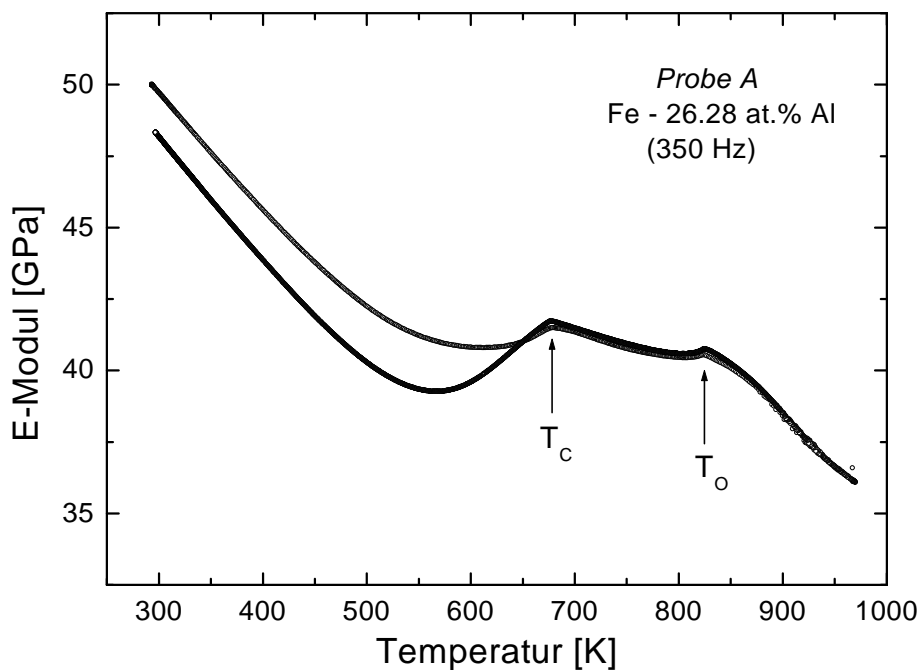


Abb. 23: Temperaturabhängigkeit des E-Moduls bei der zu der Dämpfungsmessung (Abb. 21) parallel durchgeführten Frequenzmessung ($E \sim f^2$).

Abb. 23 stellt die Temperaturabhängigkeit des elastischen Moduls dar. Der Modul weist einen ausgeprägten magnetoelastischen Effekt auf, was an dem Unterschied zwischen Aufheiz- und

³ Die Probe hat etwa die gleiche Geometrie und Abmessungen, wie die anderen verwendeten Proben (A und D), die erhöhte Biegesteifigkeit ist auch an der größeren Schwingungsfrequenz (ca. 750 Hz, etwa doppelt so groß wie bei der *Probe A*) zu bemerken.

Abkühlphase und an dem Abknicken in der Kurve bei der Curietemperatur (677 K) zu sehen ist. Ein weiterer Knick tritt bei der Phasenübergangstemperatur $D0_3 \rightarrow B2$ (825 K) auf. Diese charakteristischen Temperaturen machen sich auch in der Dämpfung bemerkbar (siehe Abb. 21). Bei der Temperatur des Phasenübergangs $D0_3 \rightarrow B2$ ist eine leichte Änderung in der ansteigenden Flanke des Zener-Peaks zu sehen (Abb. 21). Wenn der Zener-Peak von der gesamten Dämpfungskurve abgezogen wird, erhält man bei der Ordnungstemperatur einen klaren Peak, welcher sich nicht mit der Frequenz verschiebt (Abb. 24). Die Frequenzunabhängigkeit der Lage des Peaks deutet auf eine strukturelle Änderung im Material und nicht auf ein Relaxationsphänomen hin.

Die Ordnungstemperaturen und Curietemperaturen für die verwendeten Proben stimmen mit den aus dem Phasendiagramm (Abb. 20) abgelesenen Werten mit geringen Abweichungen gut überein. Die ermittelten charakteristischen Temperaturen für die Probe B ($T_O = 838$ K; $T_C = 740$ K) und C (T_O unsicher; $T_C = 736$ K) liegen im Bereich, wo sich ein Zweiphasenfeld der $D0_3$ und $B2'$ -Struktur (siehe Abb. 20) zeigt, und so ist die Übereinstimmung der aus der Frequenzmessung abgelesenen Temperaturwerte mit den Phasendiagrammwerten schwer nachzuvollziehen. Die Al-Konzentration der Probe D wurde nicht direkt bestimmt (für die Al-Konzentration ist die aus der Einwaage bei der Legierungsherstellung erwartete Konzentration angegeben), ihre beobachtete charakteristische Temperatur $T_O = 816$ K würde auf 25.7 at.% Al und $T_C = 683$ K auf 26.3 at.% Al führen. $T_O = 825$ K und $T_C = 677$ K für die Probe A bestätigen sehr gut die analytisch bestimmte Konzentration von 26.28 at.% Al.

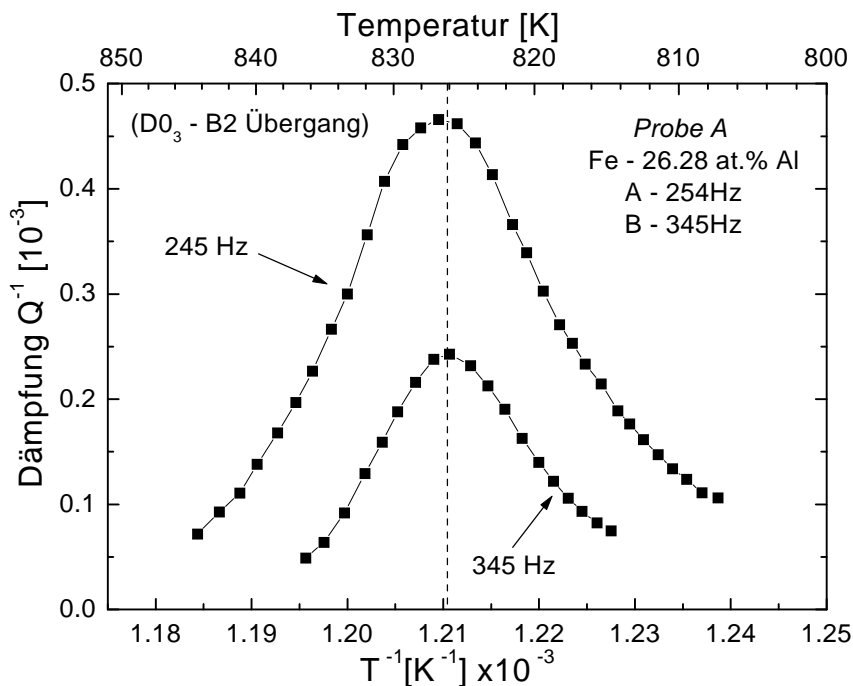


Abb. 24: Dämpfungsverlauf um $D0_3 \rightarrow B2$ Phasenübergang ($T_O=825$ K) für Probe A nach Subtraktion der Dämpfung für den Zener-Peak. Die Frequenzunabhängigkeit der Peaklage weist auf den strukturellen Phasenübergang hin.

4.2.3 Snoek-Peak

Die spannungsinduzierte Diffusion der interstitiellen Kohlenstoffatome (Snoek-Effekt) ist stark vom in der festen Lösung befindlichen Anteil der C-Atome abhängig. Der Snoek-Peak hängt außerdem von der Al-Konzentration sowie, von der Wärmebehandlung, und damit vom Grad der Ordnung ab. Durch die tetragonale Defektsymmetrie des Snoek-Effekts ist der Peak von der Kristallorientierung längs der angelegten mechanischen Spannung abhängig.

4.2.3.1 Abhängigkeit von der Zusammensetzung

(1) *Al-Gehalt*: Die Wechselwirkung zwischen den interstitiellen Kohlenstoffatomen und den substitutionellen Al-Atomen kann mit der langreichweitigen spannungsinduzierten elastischen Wechselwirkung der C-Atome, ergänzt um die Coulombsche Abstoßung der Zwischengitteratome sowie um die chemischen Wechselwirkung zwischen interstitiellen und substitutionellen Atomen auf den benachbarten Plätzen um das unbewegliche substitutionelle Atom, erklärt werden [Gol98]. Die chemische Wechselwirkung resultiert aus der Änderung der Elektronendichte auf den Plätzen, wo sich die substitutionellen Atome befinden. Im Gegensatz zur elastischen Wechselwirkung erstreckt sich die chemische Wechselwirkung maximal auf zwei atomare Ebenen (also bis zu übernächsten Nachbarn). Damit hängen die Energieniveaus für den Sprung des C-Atoms von der Zahl und Anordnung der umgebenden Al-Atome ab.

Die Anzahl der Kohlenstoffatome auf den Oktaederplätzen um die Al-Atome ist in geordneten und ungeordneten Strukturen unterschiedlich. Die Zunahme der Temperatur für die Lage des Snoek-Peaks mit zunehmender Al-Konzentration ist (ähnlich wie bei der intermetallischen Verbindung Fe-Cr [Gol00b]) eine Folge der atomaren Wechselwirkungen. Das Al-Atom (wie auch das Cr-Atom) expandiert das α -Fe Kristallgitter, der chemische Beitrag zur substitutionellen C-Atom-Wechselwirkung im Fall des Al- und Cr-Atoms ist aber unterschiedlich. In Fe-Cr wechselwirken die Cr-Atome mit den C-Atomen viel stärker als mit den Fe-Atomen, während die Al-Atome weniger kräftig mit den C-Atomen, als die Fe-Atome wechselwirken. Auf Grund der chemischen Affinität der Atome wird das C-Atom von Cr-Atomen angezogen und von Al-Atomen abgestoßen. Der Gesamteffekt ergibt sich aus der Summe der elastischen und der chemischen Wechselwirkung zwischen interstitiellen und substitutionellen Atomen, die letztlich das von der Al-Konzentration abhängige Relaxationsspektrum bestimmt. Mit Zunahme der Al-Konzentration in Fe-Al intermetallischen Verbindungen wird der Snoek-Peak zu höheren Temperaturen verschoben und gleichzeitig wird er in seiner Höhe unterdrückt. Der Peak wird breiter. Die Sprünge der C-Atome werden durch die zunehmende Anzahl der Al-Atome pro Volumeneinheit beeinflusst. Die Zugabe von Al-Atomen führt zugleich mit der Erhöhung der Aktivierungsenthalpie der spannungsinduzierten Diffusion von C-Atomen zu einer Zunahme der Gitterkonstante. Dies allein würde die Sprünge der C-Atome leichter machen und die Abnahme der Aktivierungsenthalpie verursachen. Das Al-Atom führt wegen seiner unterschiedlichen Größe zu einer Verzerrung im Fe-Al-Gitter und zu

einer kurzreichweitigen C-Al Ordnung. Deren Einfluß ist größer als der Effekt der Gitterausdehnung.

(2) *C-Gehalt*: Wie die Abb. 21 zeigt, wird der ausgeprägte Snoek-Peak für die Probe A nach dem Aufheizen kleiner. Dies geschieht schon nach dem ersten Aufheizen bis 670 K (Abb. 25). Nach jedem Tempern nimmt die Peakhöhe ständig weiter ab. Die Aktivierungsenthalpie für die Diffusion der Kohlenstoffatome ändert sich mit dem Tempern und mit der Alterung.

Es kann angenommen werden, daß dieser Effekt auf ein Festhalten der C-Atome hinweist, wahrscheinlich durch Leerstellen-Kohlenstoff-Komplexe oder durch Bildung von C-haltigen Ausscheidungen, etwa FeAlC_{0.5} [Pra01]. Um diese Hypothese zu prüfen, ist die Probe bis ca. 1100 K schnell aufgeheizt und in Wasser abgeschreckt worden. Wie erwartet, hat diese Behandlung einen großen Einfluß auf die Höhe des Peaks (Abb. 25), der wieder die ursprüngliche Größe erreicht und sich außerdem zu höheren Temperaturen verschiebt. Der Peak verschwindet fast vollständig nach dem Anlassen bei 670 K, was den Erklärungsansatz des Festhaltens der interstitiell beweglichen C-Atome unterstützt.

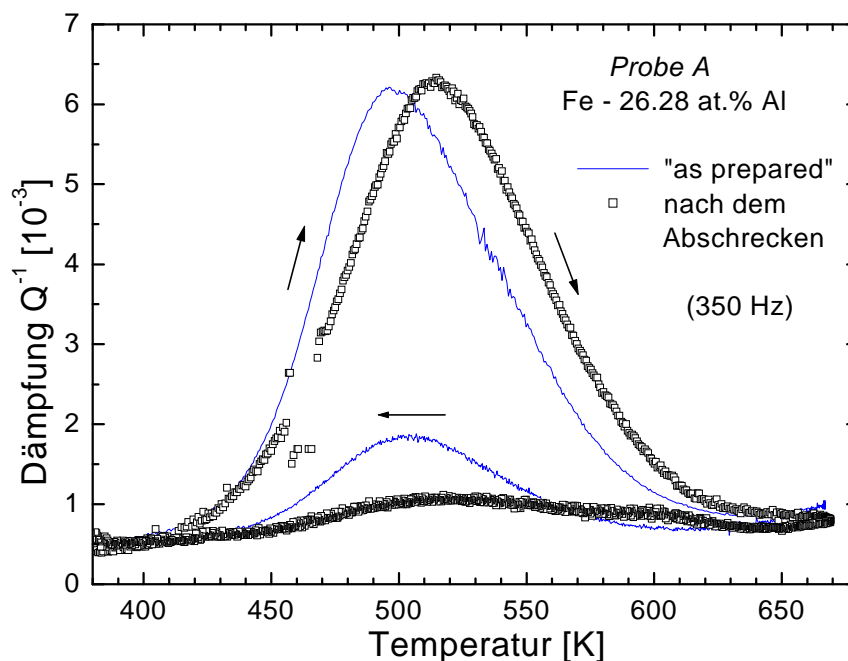


Abb. 25: Effekt des Abschreckens in Wasser (Aufheizrate $dT/dt = 1 \text{ K/min}$, Abkühlrate $dT/dt = 0.5 \text{ K/min}$) und Anlassens für den Snoek-Peak (Probe A).

Die Messungen der inneren Reibung von Probe B, C und D mit deutlich geringerer C-Konzentration zeigen einen sehr kleinen Snoek-Peak (Abb. 26), dessen Höhe fast keine Abhängigkeit von der Abschreckbehandlung aufweist. Die C-Konzentration scheint bei diesen Proben gering genug zu sein, um den Kohlenstoff in der Lösung zu belassen und die Bildung der C-haltigen Ausscheidungen zu vermeiden [Han58]. Wegen der relativ hohen Al-Konzentration der verwendeten Proben ermöglicht das Abschrecken im Wasser nicht den komplett

ungeordneten A2-Zustand zu erreichen. Der Snoek-Peak befindet sich bei den benutzten Frequenzen über 350 Hz in dem Temperaturbereich (510 – 560 K), wo der geordnete D0_3 -Zustand für die abgeschreckten Proben schon einzusetzen beginnt. Die Lage des Snoek-Peaks für im Wasser abgeschreckte Proben verschiebt sich auf der Temperaturskala beim Aufheizen zu höheren Temperaturen. Wenn sich die C-Konzentration in fester Lösung vor und nach dem Abschrecken wenig ändert (also für die *Proben B, C, D* mit geringer C-Konzentration), führt das Tempern der abgeschreckten Proben zur Abnahme der Peaktemperatur, zur Zunahme des atomaren Ordnungsgrades und zur Einengung der Peakbreite [Tan71].

Die Änderung der Peakgröße auf Grund der Alterung spiegelt also die C-Konzentration in fester Lösung nicht vollständig wider. Das Einsetzen der geordneten Struktur verhindert die Besetzung einiger interstitieller Plätze um die Al-Atome, was zur Abnahme der Aktivierungsenthalpie für die C-Diffusion führt. Dieser Effekt ist größer beim Einsetzen der D0_3 -Struktur als bei der B2-Struktur.

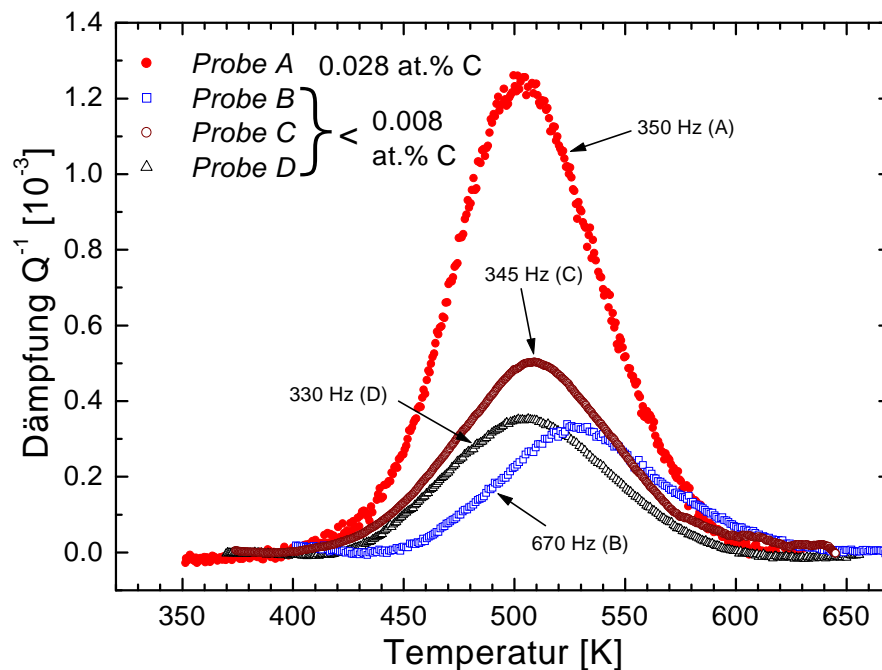


Abb. 26: Vergleich der Snoek-Peaks für die 4 Proben (Dämpfungsuntergrund abgezogen). Schwingungsfrequenzen (bei Raumtemperatur): $f(\text{Probe A}) = 350 \text{ Hz}$, $f(\text{Probe B}) = 670 \text{ Hz}$, $f(\text{Probe C}) = 345 \text{ Hz}$, $f(\text{Probe D}) = 330 \text{ Hz}$.

Der Snoek-Peak der *Probe B*, die eine um mindestens den Faktor 3 geringere Kohlenstoffkonzentration als *Probe A* hat, zeigt nach dem Abschrecken eine entsprechend kleinere Relaxationsstärke (vgl. Abb. 25 und 26). Dabei muß man auch noch die Tatsache beachten, daß die Relaxationsstärke sich mit der Kristallorientierung stark ändert (Abb. 31). Abb. 26 stellt einen Vergleich der Relaxationsstärke für alle 4 Proben dar. Der Dämpfungspeak für die *Probe A* ist

nach dem Abschrecken und Anlassen bis 670 K in der Abkühlphase dargestellt, die anderen Peaks, deren Peakhöhen kaum auf das Abschrecken reagieren, zeigen entweder die Aufheizphase oder Abkühlphase der Messung. Wie erwartet, hat die *Probe A* die größte Relaxationsstärke, die der größten C-Konzentration von 0.028 at.% entspricht (ein Teil davon schon als Carbid gebunden), aber diese Peakhöhe nimmt mit dem zyklischem Tempern weiter ab. Die Maxima sind in dieser Abbildung verschoben, weil die Peaks teilweise unterschiedlichen Schwingungsfrequenzen und unterschiedlich geordneten Zuständen (D0₃ oder B2, oder einer Mischung von beiden) entsprechen. Weil der Zweck der abgebildeten Peaks ein Vergleich der Relaxationshöhen ist, spielt dabei diese relative Verschiebung der Peaks auf der Temperaturskala keine Rolle. Die Halbwertsbreiten der Peaks sind näherungsweise gleich und etwa 45% breiter als ein Debye-Peak (vgl. Abb. 22).

(3) *Aktivierungsenergien*: Aus der Temperaturverschiebung des Snoek-Peaks für drei unterschiedliche Schwingungsfrequenzen sind die Aktivierungsenthalpie $\Delta G = 1.23 \pm 0.03$ eV und Relaxationszeit $\tau_0 = 2 \times 10^{-16}$ sec für den Snoek-Effekt in der *Probe A* berechnet worden (siehe Abb. 27). Diese Werte sind in guter Übereinstimmung mit den Literaturdaten [Hre63, Tan71, Gol00].

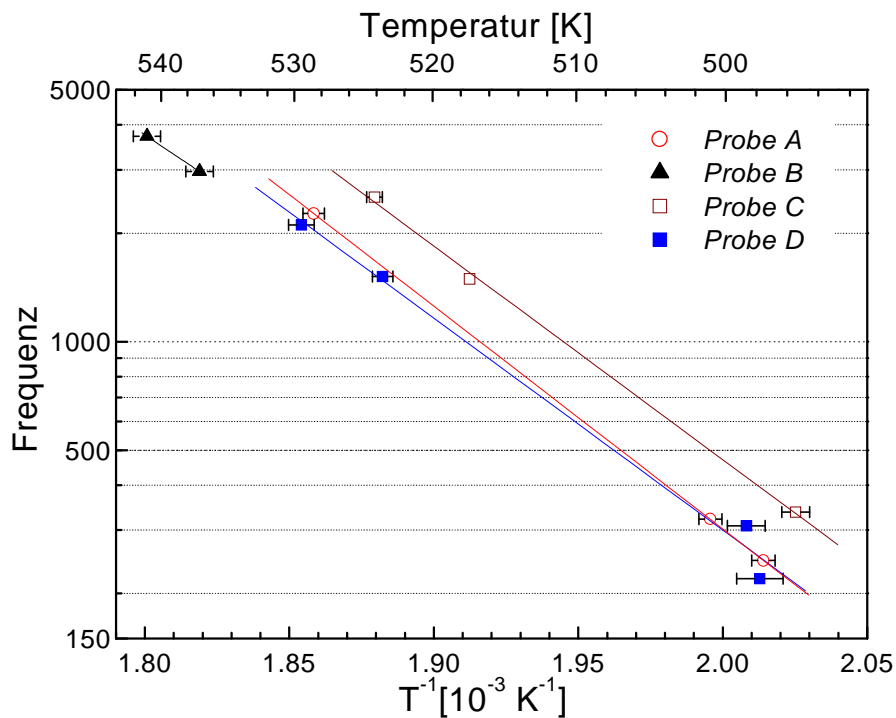


Abb. 27: Arrheniusauftragung der Peaktemperaturen für die Snoek-Peaks.

Die Proben zeigen den erwarteten Wert für die Aktivierungsenthalpie der spannungsinduzierten Kohlenstoffdiffusion. Die *Tabelle 1* zeigt diese Werte samt Relaxationszeiten, berechnet aus der Temperaturverschiebung des Snoek-Peaks mit der Frequenz (Abb. 27) für alle 4 Proben (von A bis D). Die zu Grunde liegenden Messungen entsprechen der Abb. 26, allerdings werden für die Ermittlung der Aktivierungsenthalpie die Abkühlkurven der Dämpfungsmessung benutzt, bei denen der metastabile Zustand nach dem Abschrecken geändert ist und die

Aktivierungsenthalpie der Kohlenstoffdiffusion abgenommen hat. Die Berechnung der Aktivierungsenthalpie mit der Frequenzverschiebung auf der Temperaturskala liefert nicht die besten Ergebnisse, weil sich die Mikrostruktur (Ordnungszustand) gerade bei diesen verwendeten Frequenzen mit zunehmender Temperatur ändert. Isotherme Dämpfungsmessungen als Funktion der Frequenz können verlässlicher sein als die Messung unter Temperaturvariation. Sie sind aber wesentlich aufwendiger durchzuführen [Riv01].

<i>Probe</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>
Al-Konz. (at.%)	26.28	24.25	23.9	26.6
C-Konz. (at.%)	0.028	< 0.008	< 0.008	< 0.008
ΔG (eV)	1.23	1.07	1.18	1.17
τ_0 (sec)	2×10^{-16}	9×10^{-15}	4×10^{-16}	9×10^{-16}

Tabelle 1: Aktivierungsenthalpien ΔG und Relaxationszeiten τ_0 der Snoek-Peaks für die verwendeten Proben mit unterschiedlicher Al- und C-Konzentration.

4.2.3.2 Abhängigkeit von der Wärmebehandlung

Die Wärmebehandlung beeinflusst zum einen, wie im vorigen Abschnitt diskutiert wurde, den Gehalt an beweglichem (interstitiellen) Kohlenstoff, wenn dessen Löslichkeitsgrenze überschritten ist. Daher reagiert die *Probe A* sehr empfindlich auf die Wärmebehandlung, ihre Peakhöhe nimmt mit jedem Tempern deutlich ab (vermutlich wird stetig mehr Carbide ausgeschieden), während die Peakhöhen für die *Probe B, C* und *D* geringfügig nach dem aufeinanderfolgenden Anlassen abnehmen. Des weiteren kann die Wärmebehandlung den Ordnungszustand der Probe verändern und innere Spannungen erzeugen, wie im Folgenden diskutiert wird.

(1) *Ordnungszustand*: Nach dem Abschrecken befindet sich die Probe im teilweise geordneten B2-Zustand [Oki73]. Mit zunehmenden Anlassen (bis 960 K) stellt sich D0₃-Ordnung ein. Dabei ändert sich die Besetzung der Umgebung interstitieller C-Atome, wodurch - wie in Abschnitt 4.2.3.1 (1) diskutiert - der Snoek-Peak zu tieferen Temperaturen verschoben wird.

Abb. 28 zeigt den relativ kleinen Effekt des Abschreckens für die polykristalline *Probe D*, welche die höchste Al-Konzentration, aber immer noch fast Fe₃Al-Stöchiometrie hat. Das Maximum verschiebt sich nach dem Abschrecken bei der nachfolgenden Erwärmung im Meßzyklus - wie erwartet - um 20 K zu tieferen Temperaturen, entsprechend einer Abnahme von ΔG um 0.1 – 0.2 eV vom abgeschreckten B2 zum D0₃-Zustand. Die Relaxationsstärken sind für beide Peaks ähnlich. Simulationen [Gol00b] zeigen auch, daß die Diffusionsbarriere der C-Atome in der Umgebung von Al in der D0₃-geordneten Struktur kleiner ist, als in der ungeordneten, abgeschreckten B2 (Fe-Al)-Phase. Das ist die Begründung, warum sich der Snoek-Peak bei konstanter Frequenz mit der Zunahme der Ordnung zu tieferen Temperaturen verschiebt.

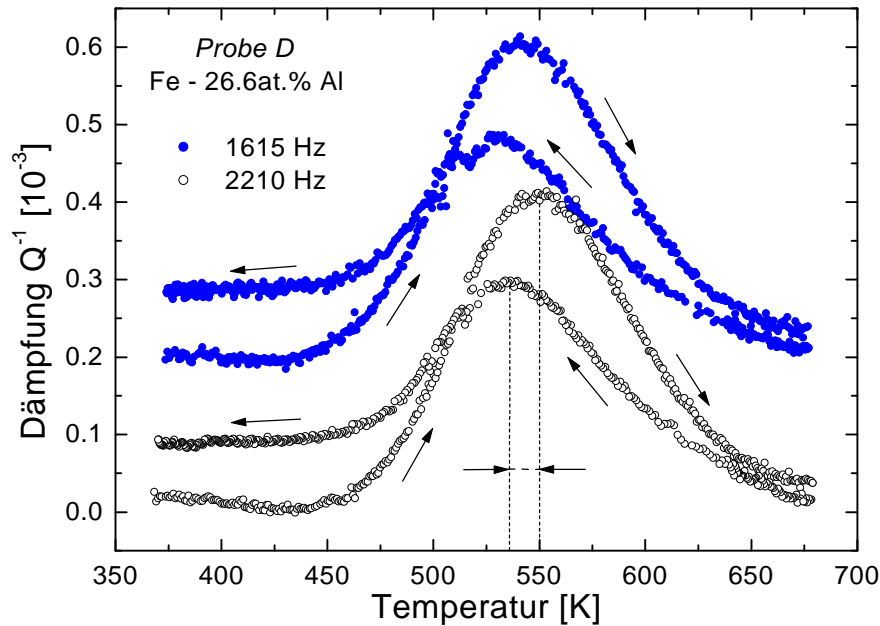


Abb. 28: Effekt der Wärmebehandlung auf den Snoek-Peak nach dem Abschrecken für zwei Resonanzfrequenzen (Aufheiz- und Abkühlrate $dT/dt = 1.5$ K/min); der Dämpfungsuntergrund ist abgezogen und zusätzlich ist zur Dämpfung der mit 1615 Hz schwingenden Mode ein Offset von 0.2×10^{-3} addiert, um die Überlappung der beiden Kurven zu vermeiden (polykristalline Probe D).

Der Ordnungszustand beeinflusst auch die Größe der elastischen Moduln [Lea67a, Lea67b], die sich in einer Veränderung der beobachteten Eigenfrequenz der Probe äußern. Diese ist in Abb. 29 in ihrer Temperaturabhängigkeit für die Probe A im Anlieferungszustand und nach dem Abschrecken bei jeweils einem Aufheiz-, Abkühl-Zyklus dargestellt. Die starke Moduländerung der abgeschreckten Probe ist nach dem Tempern weitgehend verschwunden. Die Ursache dafür kann neben dem Relaxieren innerer Spannungen (siehe unten Abschnitt (2)) in der Zunahme der Ordnung beim Tempern liegen. Für die abgeschreckte Probe B (mit anderer Kristallorientierung als Probe A) ist die in den E-Modul umgerechnete Eigenfrequenzänderung für zwei isotherme Versuche in Abb. 30 über der Zeit aufgetragen. Die Modulabnahme erfolgt bei der höheren Temperatur (180 °C) etwa um den Faktor 4.5 schneller als bei der niedrigeren Temperatur (160 °C).

Die Abnahme des E-Moduls mit zunehmender D0₃-Ordnung kann durch die Messungen und Rechnungen von Leamy [Lea67b] begründet werden. Dort wird bei einer Vergrößerung des D0₃-Ordnungsgrades von z.B. 0.5 auf 0.9 eine Modulabnahme von 6.5 % gefunden, was sich mit der beobachteten Änderung um > 4 % in Abb. 30 vergleichen läßt. Nimmt man für die Moduländerung eine Reaktion 1. Ordnung an, so läßt sich aus den bei den zwei Temperaturen gemessenen charakteristisch abfallenden Kurven auf eine effektive Aktivierungsenthalpie für den Erholungsprozeß von 1.34 eV schließen, ein für Diffusionsbewegung im Fe₃Al plausibler Wert.

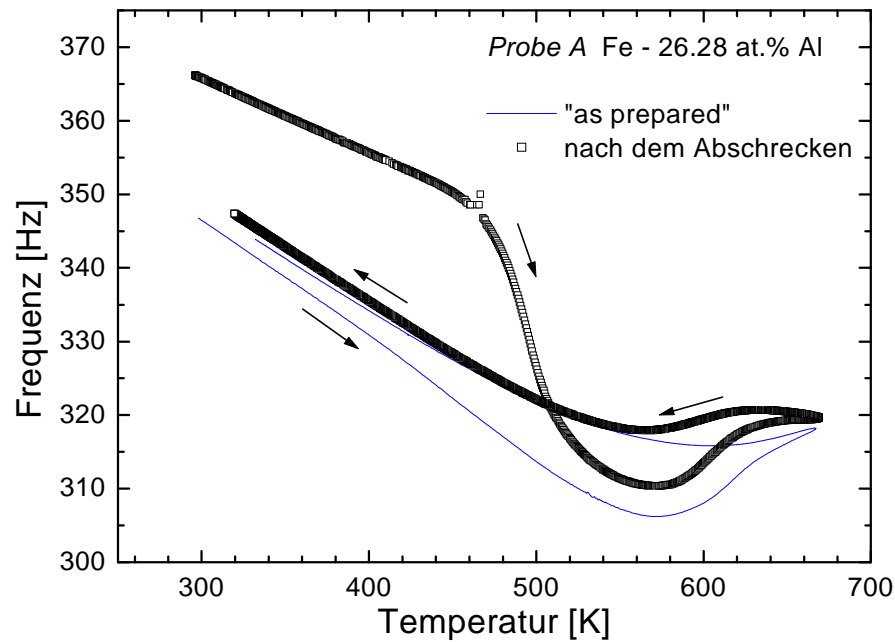


Abb. 29: Temperaturabhängigkeit der Resonanzfrequenz (proportional zur Wurzel des elastischen Moduls) für die Probe A. Effekt des Abschreckens und Anlassens auf den ΔE -Effekt.

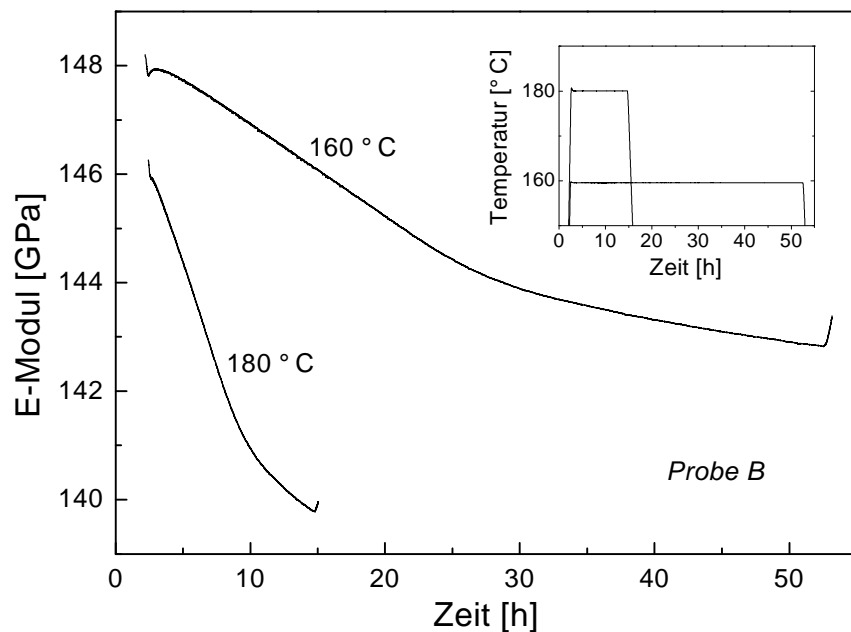


Abb. 30: Isothermes Anlassen der Probe B nach dem Abschrecken.

(2) *Innere Spannungen*: Eine zweite Möglichkeit, die beobachtete Moduländerung in Abb. 29 und 30 zu erklären, ergibt sich aus den beim Abschrecken in der Probe sehr wahrscheinlich „eingefrorenen“ inneren Spannungen, die infolge des starken Temperaturgradienten beim Ab-

schreckprozeß von 1100 auf 300 K zurückbleiben können. Man erwartet dabei in den ersten Momenten eine raschere thermische Kontraktion des schmalen Außenbereichs der Probe relativ zu ihrem Inneren (also Zugspannung außen, Druckspannung innen), die sich bei hohen Temperaturen durch Plastizität zunächst ausgleichen können. Bei weiterem (langsameren) Abkühlen des Inneren erzeugt dann dessen Kontraktion eine hohe Druckspannung (von der Größenordnung der plastischen Fließspannung σ_c) im schmalen Außenbereich, während das große innere Volumen unter leichter Zugspannung verbleibt.⁴ Wird diese Probe nun angelassen, so wird zuerst der Außenbereich mit hoher Druckspannung stark relaxieren, in dem auf Grund des unsymmetrischen Wechselwirkungspotentials der Teilchen im Festkörper ein höherer Elastizitätsmodul als im Inneren vorliegt. Auch dieser Effekt kann die beobachtete Modulabnahme um einige Prozente mit dem Anlassen der abgeschreckten Probe (Abb. 30) prinzipiell erklären.

Dazu sei angemerkt, daß die inneren Spannungen wegen der Plastizität etwa von der Größe der kritischen Schubspannung σ_c sind. Die dadurch erzeugte Änderung der Gitterkonstante liegt bei ca. $\Delta a/a \approx \sigma_c/E \approx 200 \text{ MPa} / 80 \text{ GPa} \approx 2.5 \times 10^{-3}$, so daß das beobachtete Verhältnis $(\Delta E/E)/(\Delta a/a) \geq (4 \times 10^{-2} / 2.5 \times 10^{-3}) \approx 15$ beträgt. Zum Vergleich liegt das Verhältnis von thermischer Moduländerung $\Delta E/E\Delta T \approx 8.2 \times 10^{-4}$ (aus Meßwerten im D0₃-Bereich von Fe-30 at.% Al von Yoo et al. [Yoo97]) und thermischer Gitterparameteränderung $\Delta a/a\Delta T \approx 1.5 \times 10^{-5}$ (aus Meßwerten von F. Lihl und H. Ebl [Lih61]) im Bereich von $(\Delta E/E\Delta T)/(\Delta a/a\Delta T) \approx 50$. Somit läßt sich ein Effekt innerer Spannungen, die sich auch im magnetoelastischen ΔE -Effekt ausprägen, gegenüber dem Effekt der Ordnungsänderung (siehe Abschnitt (1)) für die Modulabnahme in Abb. 30 nicht ausschließen. Auch die abgeschätzte Aktivierungsenthalpie von 1.34 eV (s.o.) wäre mit einem Versetzungsmechanismus für das Relaxieren der inneren Spannung verträglich. Dagegen kann die beobachtete Moduländerung beim Anlassen nicht von eingeschreckten Leerstellen herrühren, die beim Ausheilen eher eine Zunahme des Moduls bewirken im Gegensatz zur Beobachtung in Abb. 30.

4.2.3.3 Abhängigkeit von der Kristallorientierung

Aus dem Vergleich der Peaks in der Abb. 26 läßt sich nicht unmittelbar auf die Kohlenstoffkonzentration schließen, da hierzu außer der bereits diskutierten Abhängigkeit vom Ordnungszustand (siehe 4.2.3.2 (1) und 4.2.3.1 (2)) auch die Abhängigkeit der Relaxationsstärke von der Kristallorientierung berücksichtigt werden muß (Abb. 31).

Ein typisches Beispiel für die Abhängigkeit der Relaxationsstärke von der Kristallorientierung zeigt Abb. 32. Im Gegensatz zur Biegeschwingung erzeugt die Scherbeanspruchung der Probe C eine um den Faktor 4.8 größere Relaxationsstärke. Allerdings reicht dies offensichtlich zur Erklärung noch nicht aus; man muß noch beachten, daß die Proben mit unterschiedlichen Verfahren hergestellt worden sind. Darauf weisen die Ähnlichkeiten der Peaks für die Probe B und C hin, die mit der gleichen Methode hergestellt worden sind, im Unterschied zu Probe A.

⁴ Das Integral der Spannung über den ganzen Probenquerschnitt muß stets verschwinden.

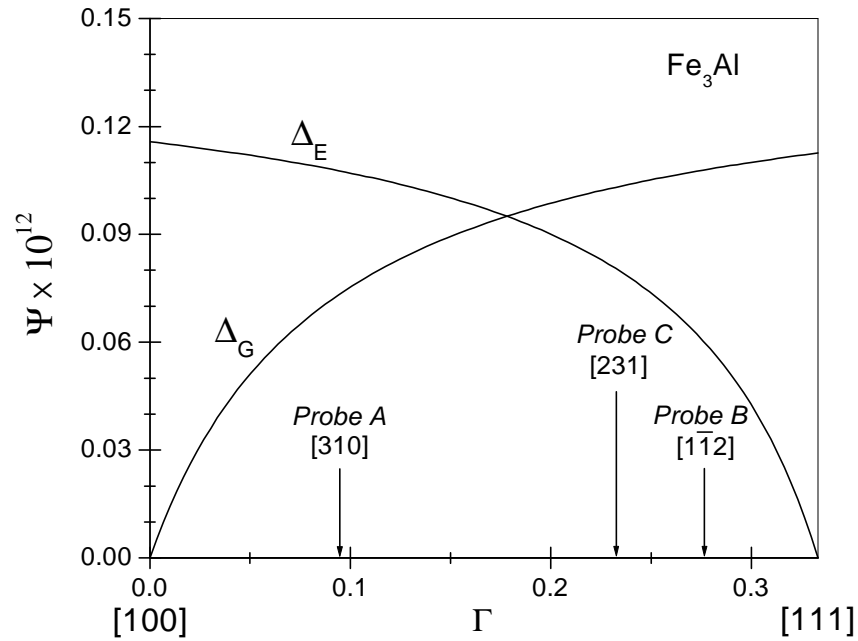


Abb. 31: Kristallorientierungsabhängigkeit der Relaxationsstärke Δ_E und Δ_G für die verwendeten Fe_3Al Proben. Ψ hat die gleiche Bedeutung wie in Abbildung 3.

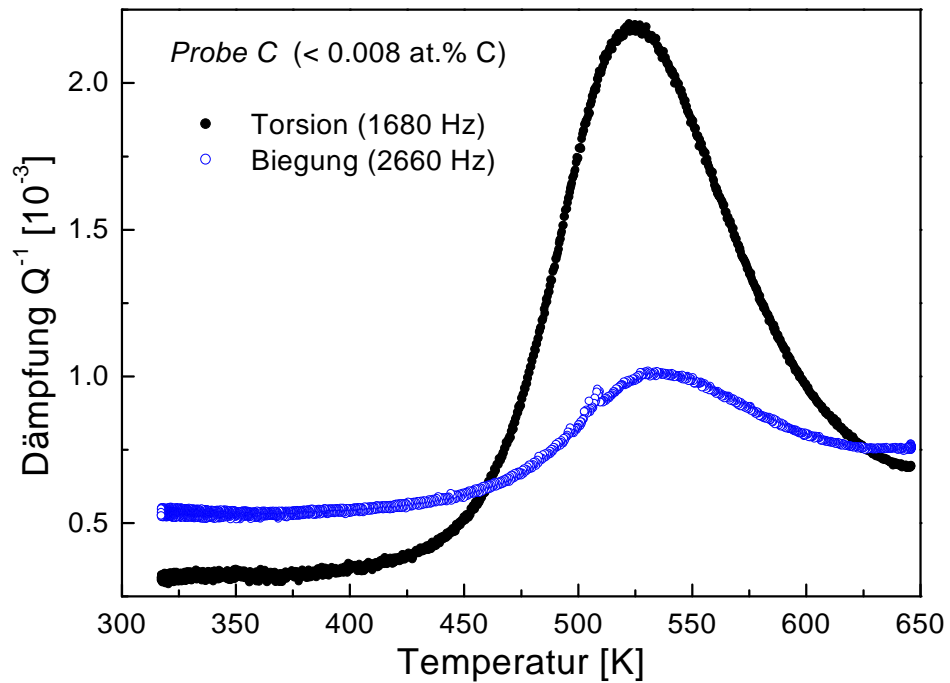


Abb. 32: Snoek-Peak der Probe C im Fall der Torsions- und Biegeschwingung. Die beiden Peakhöhen nach dem Abschrecken und Anlassen bleiben fast unverändert. In der Abbildung ist die Abkühlphase dargestellt.

4.2.4 Magnetoelastische Effekte

Isotherme Magnetfeldmessungen sind mit den Proben sowohl bei Raumtemperatur als auch bei hohen Temperaturen durchgeführt worden. Um die durch die Magnetostriktion verursachte magnetoelastische Dämpfung zu untersuchen, wurde die *Probe A* bei der gleichen Messung abwechselnd unterschiedlichen Magnetfeldern ausgesetzt.

Abb. 33 zeigt den elastischen Modul nach Abschrecken in Wasser und Tempern bis 670 K in der Abkühlphase. Bei jeder Temperatur ist das Magnetfeld schrittweise bis zu dem maximalen Wert von 4480 A/m erhöht worden⁵. Die aus der Magnetostriktion resultierende Vertiefung des Modulverlaufes (ΔE -Effekt - vgl. Abschnitt 2.4.2) nimmt mit zunehmendem Magnetfeld ab, entsprechend dem Annähern an den magnetisch gesättigten Zustand. In der Nähe der Currietemperatur laufen die Kurven immer enger zusammen, und allmählich verschwindet der ΔE -Effekt. Das Minimum in der Temperaturabhängigkeit der Schwingungsfrequenz (E-Modul) wird mit zunehmendem Magnetfeld immer flacher und bei maximalem Magnetfeld (4480 A/m) ist der ΔE -Effekt fast unterdrückt.

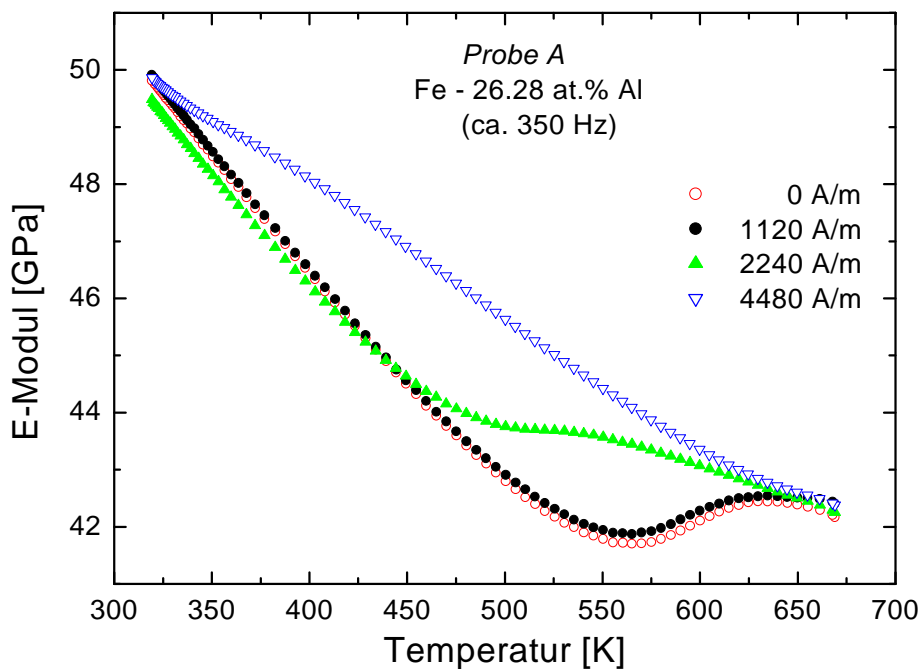


Abb. 33: Temperatur- und Magnetfeldabhängigkeit des elastischen Moduls E für Probe A, gemessen während des Abkühlens von 670 K.

Der Snoek-Peak hat auf der Abkühlphase (Abb. 25) nach dem Abschrecken eine asymmetrische Form und es zeigt sich ein zusätzlicher Peak bei 600 K, der bei angelegtem Magnetfeld verschwindet. Das Magnetfeld beeinflusst den Snoek-Peak für die *Probe A* in seiner Höhe.

⁵ Entsprechende magnetische Induktion $B = 5.63$ mT (56.3 G), magnetische Feldstärke maximal ca. 55 Oe (1 Oe = 80 A/m).

Die Sättigungsmagnetostraktion wird mit der bestehenden Apparatur allerdings nicht ganz erreicht. Die mit der Modulmessung gleichzeitig laufende Dämpfungsmessung (Abb. 34) zeigt eine allgemeine Abnahme, wenn das Magnetfeld groß genug ist ($> 1200 \text{ A/m}$). Hauptsächlich wird der Dämpfungsuntergrund reduziert, da sich der magnetoelastische Anteil der Dämpfung langsam verkleinert. Im Temperaturbereich unterhalb des Snoek-Peaks nimmt der Dämpfungsuntergrund für Magnetfelder kleiner als 2200 A/m zunächst zu, bevor er anfängt für größere Felder stark abzunehmen. Die Zunahme kann von einer erhöhten Mobilität der magnetischen Domängengrenzen herrühren, wenn sich die äußere Spannung und die Magnetisierungsrichtung konstruktiv überlagern, um die Blochwände für mittlere magnetische Feldstärken aus ihren energetischen Minima freizusetzen. Für größere Magnetfelder sind dann immer mehr Domänen verschwunden bzw. verschmolzen und die magnetoelastische Dämpfung nimmt insgesamt stark ab.

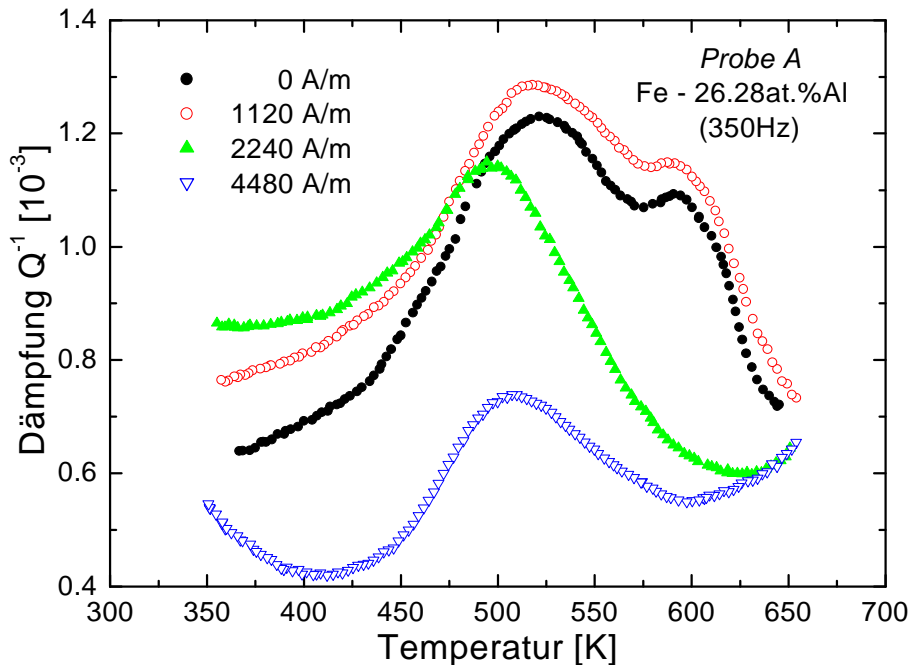


Abb. 34: In der Umgebung des Snoek-Peaks parallel mit der Frequenzmessung (Abb. 33) durchgeführte Dämpfungsmessung. Das Magnetfeld ist während der Messung abwechselnd variiert.

Der Peak mit leicht unterschiedlicher Aktivierungsenthalpie (um 580 K) entwickelt sich mit zunehmender Zahl der Abschreckbehandlungen. Er verschwindet für Magnetfelder größer als 1200 A/m und der Doppelpeak schrumpft in einen Peak zusammen. Dieser Effekt ist reversibel, er rührt vermutlich von der Wechselwirkung zwischen der Magnetisierung und den Versetzungen her (vgl. Abschnitt 4.2.5). Bei dieser Peaktemperatur ist der Modulverlauf verändert (vgl. Abb. 33), der Modul nimmt zu und bei 625 K , nicht erst bei der Curietemperatur von 677 K - wie in Abb. 23 -, fällt er wieder ab. Die scheinbare Verschiebung des Peaks ergibt sich wahrscheinlich aus dem Verschwinden des zweiten Peaks. Möglicherweise sind die interstitiellen Kohlenstoffatome in der D0_3 geordneten Struktur für die Spinorientierung der be-

nachbarten Fe-Atome sensibel. Die Bindungskräfte und -abstände zwischen den Atomen, die von der lokalen elektronischen Struktur abhängen, werden analog zur Magnetostraktion von dem äußeren Magnetfeld beeinflusst. Die C-Atome in Volumenbereich innerhalb der Domänenwände haben wegen magnetostriktiver Verzerrung in der Wand höhere Bindungsenergie (ähnlich wie die Bindung an Versetzungen). Die innere Reibung ist auch amplitudenabhängig. Diese Abhängigkeit wird mit zunehmendem Magnetfeld immer kleiner. Auch dies zeigt, daß die C-Relaxation bezüglich der Spinorientierung der benachbarten Fe-Atome sehr empfindlich

4.2.5 Einfluß von plastischer Verformung

Der Effekt einer plastischen Verformung auf die Proben wurde nicht so intensiv, nur mit einem einfachen Test, studiert. Absichtlich und vorsichtig, um die Probe nicht zu brechen, wurde die stimmgabelförmige *Probe A* mehrmals gebogen, bis eine verbleibende Verformung in der Probe erreicht war. Die Probe lagerte einen Tag bei Raumtemperatur, bevor eine Tieftemperaturmessung durchgeführt wurde.

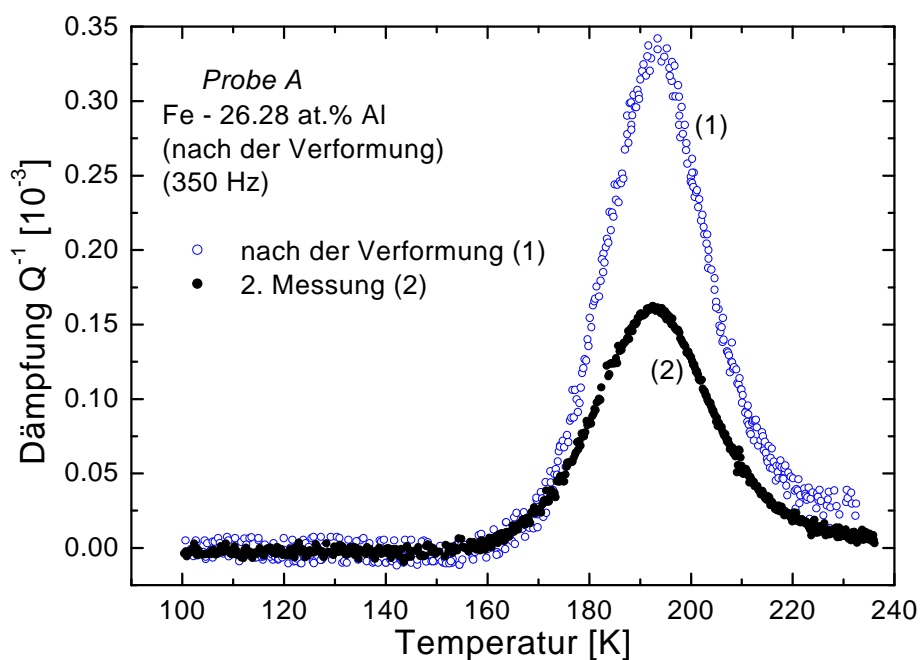


Abb. 35: Anelastisches Relaxationsspektrum für die Probe A, durchgeführt nach der plastischen Kaltumformung. Der Dämpfungsuntergrund wurde abgezogen.

Die Abb. 35 zeigt den Dämpfungsverlauf mit einem typischen Kaltumformungspeak (cold-work-Peak) bei 190 K (Kurve 1 in Abb. 35), der offensichtlich von der Wechselwirkung zwischen Versetzungen und Punktdefekten herrührt (Verankerung der Versetzungen an Punktde-

fekten). Der Peak ist amplitudenunabhängig. Also ist keine weitreichende Versetzungsbewegung beteiligt; die Temperatur ist zu gering für Losreißprozesse oder Doppelkinkenerzeugung. Vermutlich handelt es sich hier um eine Seitwärtsbewegung der Kinken im sekundären Peierlspotential. Der Effekt hat eine Aktivierungsenthalpie von 0.32 eV (bestimmt aus der Breite des Peaks mit Hilfe der Gleichung 8) und Relaxationszeit $\tau_0 = 1.6 \times 10^{-12}$ sec. Seine Breite entspricht der des Debye-Peaks ($\beta = 0$). Die zweite Kurve stellt die Messung dar, die nach der ersten Messung und nach Anlassen der Probe für zwei Tage bei Raumtemperatur durchgeführt worden ist. Die Relaxationsstärke nimmt mit der Zeit und mit der verwendeten Anlaßtemperatur langsam ab. Dies unterstützt die Vermutung, daß der Peak einer Beteiligung von Versetzungen zuzuschreiben ist. Bereits bei Raumtemperatur werden die frisch erzeugten Versetzungen durch herandiffundierenden Kohlenstoff zunehmend verankert. Durch Anlassen bei hohen Temperaturen werden sich die durch Verformung induzierten Versetzungen größtenteils annihilieren. So ist der Peak nach dem Anlassen bei Temperaturen bis 960 K völlig verschwunden. Das Magnetfeld hat kaum Einfluß auf die Peakhöhe.

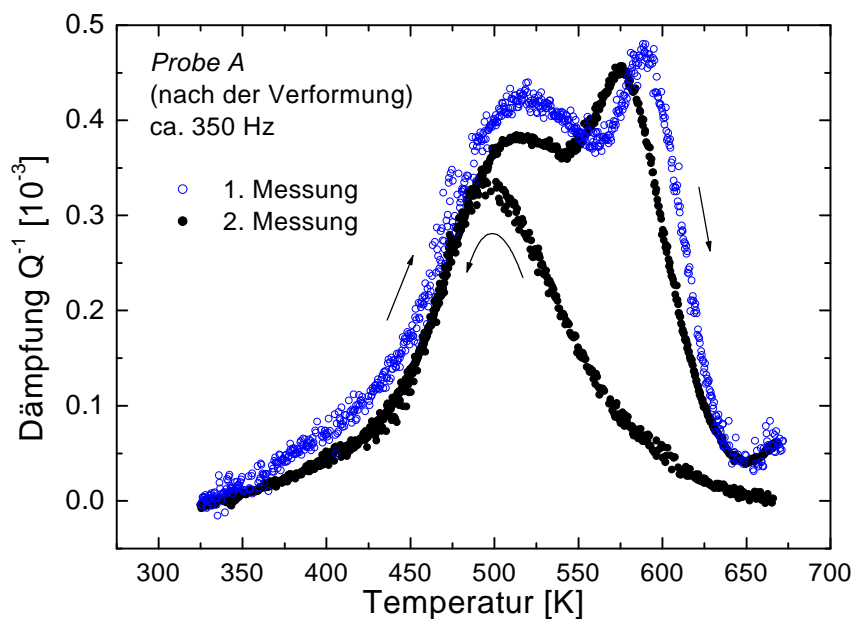


Abb. 36: Dämpfungsverlauf in der Umgebung des Snoek-Peaks nach der plastischen Verformung: zwei aufeinanderfolgende Messungen. Die erste Messung läuft bis 700 K (ohne Abkühlphase dargestellt), die zweite Messung zeigt auch die Abkühlphase nach dem Tempern bei 960 K.

In der Abb. 36 ist die Veränderung der Hochtemperaturdämpfung durch die plastische Verformung dargestellt. Dicht am Snoek-Peak um 580 K (350 Hz) ist ein zweiter scharfer Peak zu sehen (ähnlich wie in Abb. 34, aber nun noch viel ausgeprägter), welcher bei großem Magnetfeld (Abb. 37) und nach dem Anlassen bei 960 K (Abb. 36) völlig verschwindet. Dieser Peak nimmt nach dem Tempern bei 700 K in seiner Höhe ab und verschiebt sich außerdem zu tieferen Temperaturen (Abb. 36). Dieser Effekt wird, auch wegen seiner Amplitudenabhän-

gigkeit (Abb. 37), einem Versetzungsmechanismus (Losreißen von Ankerpunkten und Bewegung der Versetzungssegmente) zugeordnet. Die Lage und die aus der Peakbreite bestimmte Aktivierungsenthalpie ($\Delta G = 1.11$ eV; $\tau_0 = 8.4 \times 10^{-14}$ sec) des Peaks deuten auf eine geringe Wahrscheinlichkeit für einen Snoek-Köster-Peak hin. Es ist auch unwahrscheinlich, daß es sich hier um einen δ -Peak handelt, denn dafür sollte die Kaltumformung unterhalb Raumtemperatur durchgeführt worden sein (vgl. Abschnitt 2.3.2). Der Effekt könnte von einem erweiterten Snoek-Effekt herrühren, bei dem die Kohlenstoffatome auf energetisch tieferen Plätzen im Versetzungskern (d.h. stärker gebunden an Versetzungen) liegen. Mit dem Anlegen eines Magnetfeldes und Unterdrücken des magnetoelastischen Anteils der Dämpfung (Abb. 37) zeigt sich aber deutlich, daß der Peak um 580 K kein reiner Versetzungspeak ist.

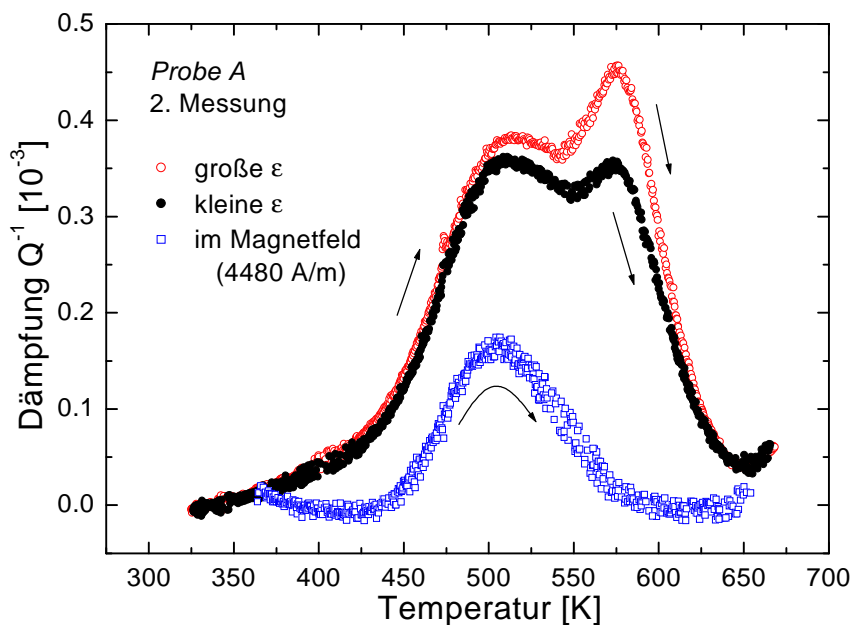


Abb 37.: Dämpfungsverlauf in der Umgebung des Snoek-Peaks nach plastischer Verformung und Tempern bis 700 K: Amplituden- und Magnetfeldabhängigkeit der Dämpfung. Der Dämpfungsuntergrund wurde abgezogen.

Man könnte eine komplexe Wechselwirkung zwischen den magnetischen Domänen und den Versetzungskernen mit den Kohlenstoffatomen in ihrer Umgebung vermuten. Durch Drehen der Magnetisierungsrichtungen in die Richtung des äußeren Magnetfeldes oder durch Verschieben der Domänenwände wird auch die magnetische Mikrostruktur in der Umgebung des Versetzungskerns im Material beeinflusst. Die magnetostriktive Dehnung beeinflusst den ganzen Dämpfungsverlauf. Mit dem steigenden Magnetfeld werden statistisch genommen immer mehr Domänen die Magnetisierungsrichtung des äußeren Magnetfeldes haben, so daß die zusätzliche Dämpfung durch die Wechselwirkung der unterschiedlich orientierten Domänen abnimmt. Der Versetzungskern und die darin gebundenen Kohlenstoffatome können durch diese Ausrichtung der Domänen beeinflusst sein, die Kohlenstoffatome können sich jetzt in Phase

mit diesen Plätzen (in bewegtem Versetzungskern) bewegen, wodurch dieser Dämpfungsanteil verschwindet.

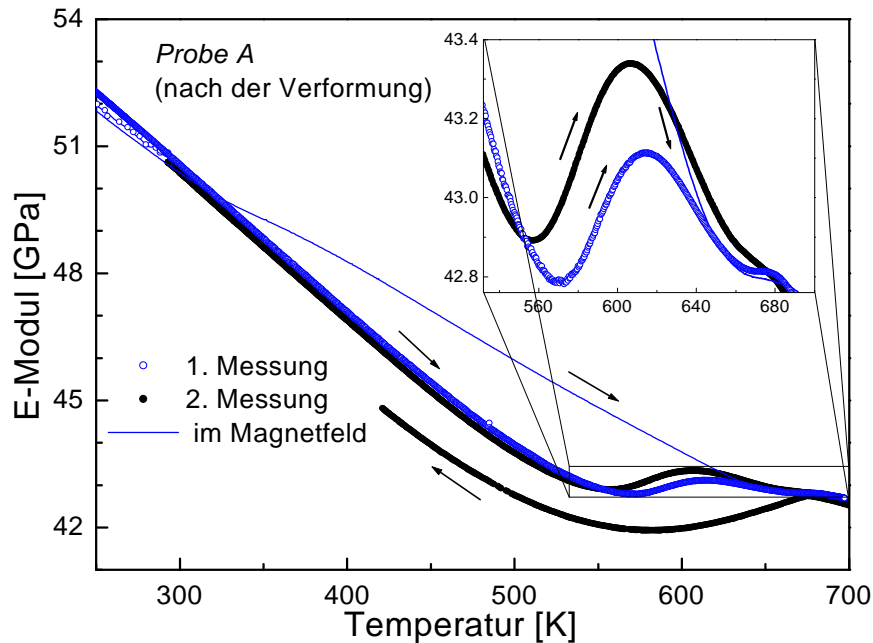


Abb. 38: Verlauf des E-Moduls über der Temperatur nach plastischer Verformung entsprechend der Abb. 36 (Probe A). Die Abkühlphase der zweiten Messung verläuft nach dem Anlassen bei 960 K. Die Magnetfeldmessung erfolgte während der ersten Messung.

Verbunden mit der starken magnetoelastischen Dämpfung, die nach der plastischen Verformung noch ausgeprägter wurde, zeigt sich ein starker ΔE -Effekt (Abb. 38), der im Bereich des scharfen Peaks (580 K) ein verändertes Verhalten zeigt (vgl. Abb. 23). Etwa bei der Peaktemperatur ist der ΔE -Effekt am größten. Dies ist auch zu erwarten, wenn der Peak hauptsächlich den magnetoelastischen Effekten zuzuschreiben ist (siehe Gleichung 42). Oberhalb dieser Temperatur nimmt der Modul zu (ΔE -Effekt entsprechend kleiner), die magnetoelastische Dämpfung wird ebenfalls kleiner und bei ca. 680 K (um die Curietemperatur) laufen die beiden Kurven zusammen. Das Minimum im Modul verschiebt sich nach dem Tempern in der gleichen Größenordnung (um 15 K) wie der entsprechende Dämpfungspeak (Abb. 36). Nach dem Tempern bei 960 K erhält man einen „normalen“ Verlauf des Moduls (unterste Kurve in Abb. 38), und der zusätzliche Peak in der Umgebung des Snoek-Peaks ist verschwunden (Abb. 36). Die mit den Domänen wechselwirkenden Versetzungen sind jetzt ausgeheilt, und nun verursacht die Diffusion der Kohlenstoffatome nur den gewöhnlichen Snoek-Effekt.

4.2.6 Zusammenfassung und X-Peak

Die hauptsächlich untersuchte Fe_3Al -Probe war die Probe A (26.28 at.% Al) mit der größten Kohlenstoffkonzentration. Die Messungen entsprachen zum größten Teil den Erwartungen,

die Kohlenstoffkonzentration hat spektakuläre Effekte erzeugt. Die Höhe des Snoek-Peaks nahm nach jedem Abschrecken um den Faktor 15 zu und ist nach jedem Tempern immer kleiner geworden (Abb. 39).

Nachdem alle Messungen in Abb. 39 durchgeführt worden sind, hat eine erneute Abschreckbehandlung zwar die ursprüngliche Peakgröße fast vollständig wieder erzeugt, aber nach dem Tempern ist der Snoek-Peak in der Abkühlphase praktisch völlig verschwunden (Abb. 40). Das heißt, daß die Kohlenstoffatome nach der Abschreckbehandlung aus ihren festen Plätzen (möglicherweise in Fe-Carbid-Ausscheidungen oder durch Bildung von C-Leerstellen Komplexen) losgerissen wurden und interstitiell frei beweglich sind, aber nur in der näheren Umgebung der Ausscheidungen, so daß sie nach dem Tempern komplett wieder festgehalten werden. Offenbar ist nach den häufigen Wärmebehandlungen das Volumen zwischen den Ausscheidungen von interstitiellem Kohlenstoff ganz befreit worden. Die Versetzungen haben die Matrix ganz von freien interstitiellen Kohlenstoffatomen „leergefegt“.

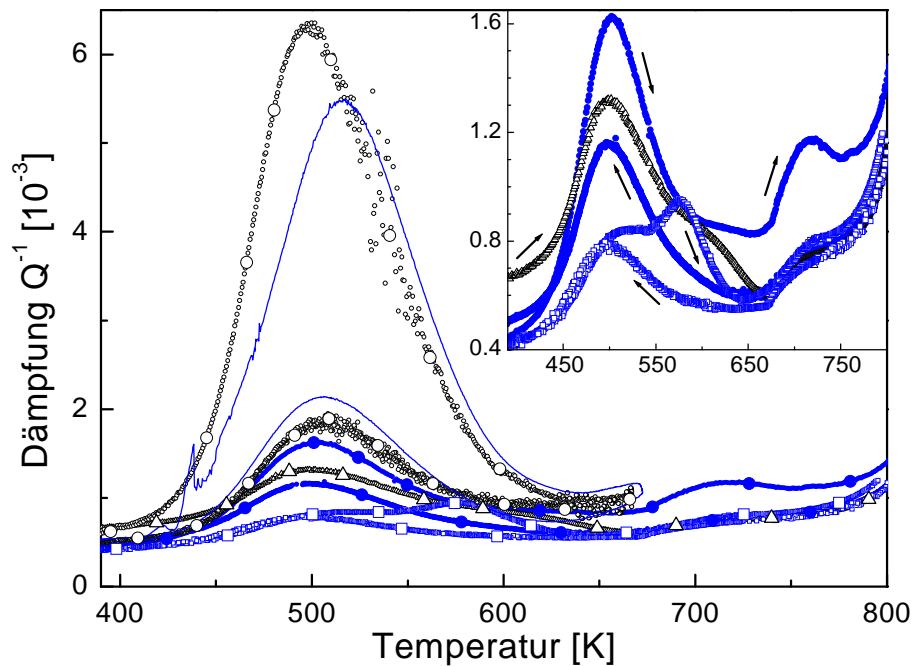
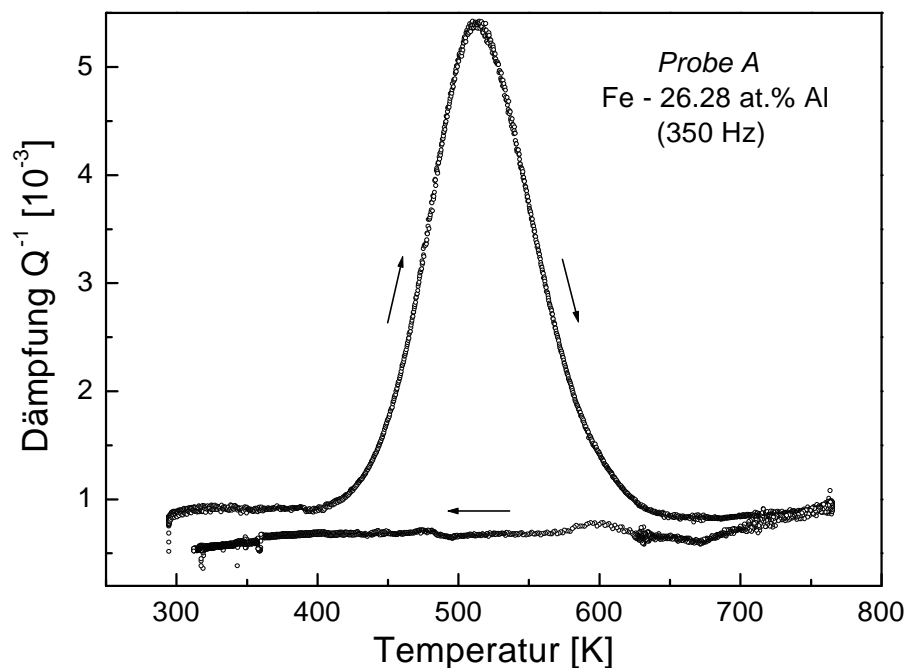


Abb. 39: Änderung des Snoek-Peaks und des X-Peaks mit der Temperbehandlung für Probe A. Die Peakhöhen nehmen nach dem aufeinanderfolgenden Tempern deutlich ab. ○ - „as received“-Zustand jeweils Aufheiz- und Abkühlphase (vgl. Abb. 25); — - Dämpfungspeak in der Aufheiz- und Abkühlphase nach dem ersten Abschrecken der Probe; ● - Messung nach der Abschreckbehandlung und zweimal Tempern bis 670 K, die Abkühlphase zeigt den Dämpfungsverlauf nach Tempern bis 960 K; △ - nächste Messung nach der vorigen (nur Aufheizphase), nur wegen des größeren Dämpfungsuntergrundes scheint die Peakhöhe stärker zu sein als bei der vorigen Abkühlphase; □ - Messung nach der plastischen Verformung und vorigen Temperbehandlungen; es sind jeweils die Aufheizphase mit dem Doppelpeak und die Abkühlphase (nach dem Tempern bis 960 K) gezeigt. Der Inset stellt die Dämpfungspeaks ohne die ersten zwei Messungen vergrößert dar.

Ein weiterer Peak bei der *Probe A* wurde um 720 K beobachtet, dessen Peakhöhe unempfindlich auf das Abschrecken ist und der nach jedem Tempern abnimmt (siehe Inset der *Abb. 39* oder *Abb. 21*). In der Literatur findet man diesen Peak (X-Peak) bei Al-Konzentration höher als 30 at.% [Dam97, Rok00]. Als Ursache für diesen Peak werden unterschiedliche Ansätze erwähnt [Gol01]. Die durchgeführten Experimente zeigen, daß dieser Peak nicht ein durch spannungsinduzierte Diffusion der Kohlenstoffatome hervorgerufener Peak (Snoek-Peak) ist. Eine viel akzeptablere Erklärung für diesen Peak könnte die Reorientierung von C-Leerstellen-Paaren oder spannungsinduzierte Sprünge von durch Leerstellen eingefangenen C-Atomen sein. Das ist plausibel, wenn man berücksichtigt, daß die Bindungsenergie zwischen C-Atomen und Leerstellen in Fe um 0.4-0.5 eV liegt [Bla78] und der Unterschied zwischen der Aktivierungsenthalpie des Snoek-Peaks (1.23 eV) und des mittleren Peaks (1.75 eV) ebenfalls in diese Größenordnung fällt. Für solche Leerstellen-Fremdatom-Komplexe spricht auch, daß sich die Leerstellenkonzentration in D0_3 mit zunehmender Al-Konzentration erhöht. Allerdings ist erstaunlich, daß die Abschreckbehandlung, die ja die Leerstellenkonzentration stark ändert, so wenig Einfluß auf den X-Peak der *Probe A* hat (*Abb. 40*), vielleicht weil bei diesem späten Abschrecken schon der meiste Kohlenstoff in Carbiden gebunden ist.



*Abb. 40: Effekt der Abschreckbehandlung auf den Snoek Peak für die Probe A; das Abschrecken und die Messung wurden nach den Tempern in *Abb. 39* durchgeführt.*

Der mittlere Peak wurde nur beim ersten Aufheizen der *Probe A* beobachtet; wahrscheinlich ist die Leerstellenkonzentration nach der Herstellung der Probe viel größer, als die erreichte Leerstellenkonzentration nach dem Abschrecken. Die anderen untersuchten Proben zeigten um diese Temperatur (720 K) eine sehr kleine Änderung in der Dämpfung und ebenfalls keinen aussagekräftigen Effekt der Abschreckbehandlung auf diesen Peak. Zum Beispiel zeigt

die *Probe D* in Abb. 41 einen relativ kleinen Effekt um 720 K, der auf Wärme- und Abschreckbehandlung unempfindlich ist.

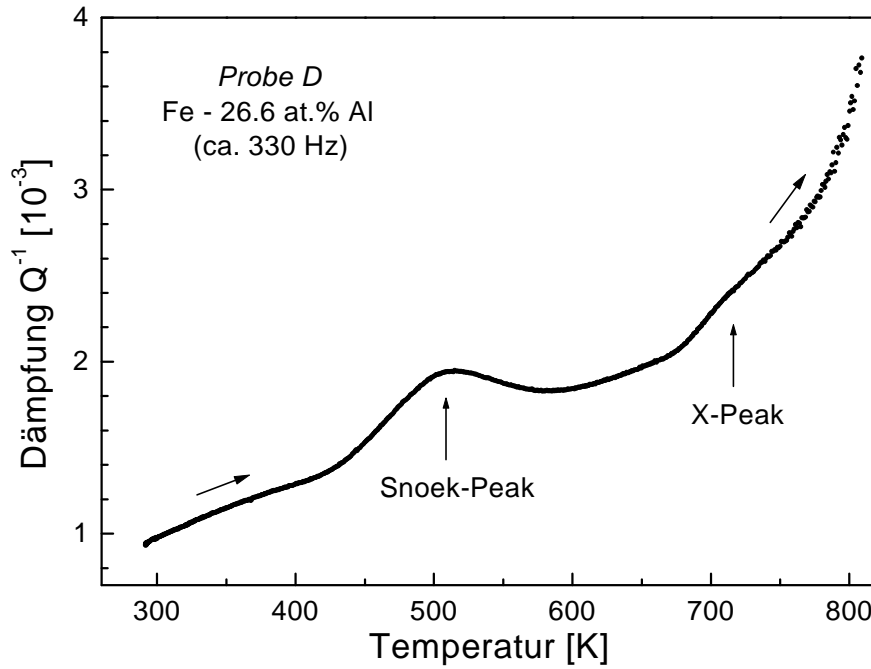


Abb. 41: Dämpfungsverlauf mit dem Snoek- und X-Peak für polykristalline Probe D.

5 Messungen und Diskussion für PPV-Schichten

5.1 Proben von dünnen PPV-Schichten auf Si-Substraten

Poly(1,4-phenylen-vinyl) (PPV)⁶ ist ein wichtiges Polymer dessen Leitfähigkeitseigenschaften das Material für leuchtende Dioden (LED) interessant macht (Abb. 42). Das PPV⁷ wird als dünne Schicht auf Si-Substraten verwendet, um mit Hilfe der Vibrating-Reed-Technik dessen elastische und anelastische Eigenschaften zu untersuchen. Das Ziel dieser Messungen war, die mechanischen Eigenschaften der PPV-Polymere zu verstehen und sie später eventuell im leuchtenden und nicht leuchtenden Zustand zu vergleichen.

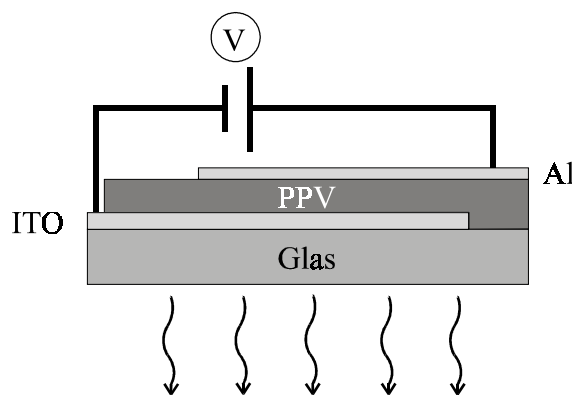


Abb. 42: Sandwich-Struktur einer organischen Leuchtdiode. Zwischen einer Metallelektrode (Al) und Indium-Zinnoxid (ITO) Elektrode ist das PPV-Polymer (Dicke um 1 nm) aufgeschleudert.

Im Gegensatz zu den Fe₃Al Proben, die hauptsächlich mit der im Kapitel 3 beschriebenen Apparatur gemessen worden sind, wurden die meisten PPV-Schichten mit einer anderen Vibrating-Reed-Apparatur untersucht. Diese Apparatur ist speziell zur Untersuchung dünner Schichten aufgebaut und optimiert worden [Kem96, Har99].

5.1.1 Eigenschaften leitfähiger Polymere

Polymere sind durch starke kovalente Bindungen innerhalb der Polymerkette charakterisiert. Zwischen den einzelnen Ketten sind die Bindungen wesentlich schwächer. Die Polymere haben meist niedrigere Glas- und Schmelztemperaturen als Metalle oder Keramiken. Die relativ

⁶ Oder auch einfach Polyphenylenvinyl genannt.

⁷ Die Untersuchung dieses Materials erfolgte in Zusammenarbeit mit Priv.-Doz. Dr. S. Schrader, Universität Potsdam (Institut für Physik), der das PPV-Polymer zur Verfügung stellte.

gute Lösbarkeit und Formbarkeit der Polymere ermöglichen die Herstellung dünner Filme. Eine sehr große Palette von organischen Monomeren können Polymere mit einem breiten Anwendungsgebiet bilden.

Die organischen Halbleiter sind Materialien mit einem großen Abstand zwischen elektronischen Energiebändern, kleiner Ladungsträgerbeweglichkeit und niedrigem Schmelzpunkt. Die meisten organischen Halbleiter sind wegen ihrer kleinen Ladungsträgerkonzentration Isolatoren. Andererseits sind sie als Halbleiter zu betrachten, weil die elektrische Leitfähigkeit ohne Einwirkung von Licht (dark electrical conductivity) mit der Temperatur exponentiell zunimmt und auch andere Eigenschaften denen der anorganischen Halbleiter ähnlich sind. Mit der Entdeckung des hochleitfähigen dotierten Polyacetylen [Chi77] setzte ein erhöhtes Interesse für diese Materialien ein. Bei Vermeidung von Defekten in der Polymerkette hat das dotierte Polyacetylen fast die gleiche elektrische Leitfähigkeit wie Kupfer (6105 S/cm). Somit umfaßt die Leitfähigkeit der organischen Polymere einen Bereich von 25 Größenordnungen.

Konjugierte Polymere⁸ haben eine erste Anwendung als Halbleiter gefunden. Die Dotierung der halbleitenden konjugierten Polymere (meist mit organischen Molekülen) führt zur Entstehung eines Zwischenzustandes in der Energiebandlücke des Polymers, und bei einer hinreichend großen Konzentration der Dotiersubstanz kann die Energiebandlücke (band-gap) völlig verschwinden: das Polymer verhält sich dann wie ein Metall mit hoher Leitfähigkeit. PPV hat schon ohne Dotierung eine elektrische Leitfähigkeit um 10-12 S/cm.

PPV ist ein Bestandteil der organischen Leuchtdioden (OLED) [Par94, Blo96]. Sie werden z.B. in Bildschirmen verwendet, wobei sie große Kontraste und weite Betrachtungswinkel liefern und relativ einfach herzustellen sind. Die Polymereigenschaften können ausgenutzt werden, um großflächige und flexible Bildschirme anzufertigen. Die organischen leuchtenden Polymere (z.B. PPV) haben alle eine konjugierte Hauptkette, in der einige Elektronen räumlich nicht lokalisiert sind. Elektronen können zu den Orbitalen der Polymerkette hinzugefügt oder von diesen entfernt werden. Außerdem können sie sich leicht entlang der Kette bewegen, während die Struktur im Rahmen der Bindungen beibehalten wird. Die Lumineszenz dieser Materialien liegt im sichtbaren Spektralbereich. Eine einfache LED wird mittels Spin-Coating⁹ (Aufschleudervorgang) hergestellt. Die Polymerschicht wird auf eine Kontaktschicht¹⁰ aufgeschleudert und schließlich wird eine Metallelektrode aufgedampft (siehe Abb. 42). Bei Anlegen einer elektrischen Spannung, werden aus der einen Elektrode Löcher und aus der anderen Elektrode Elektronen in die Polymerschicht eingespeist. Sie wandern durch die Schicht und nach ihrem Zusammentreffen entsteht ein angeregter Zustand, ein Exziton, welches unter Abgabe eines Photons zerfällt. Die Frequenz der Strahlung ist durch die Energiedifferenz zwischen dem höheren molekularen Orbital (Leitungsband) und dem niedrigsten (Valenzband) bestimmt. Die Umwandlung der elektrischen Energie in Licht erfolgt nicht ohne Verlust. Nicht alle Elektronen treffen auf Löcher. Nur eine geringe Anzahl von diesen bilden

⁸ Oder auch leitfähige Polymere genannt; sie besitzen in der Polymerkette abwechselnd Einfach- und Doppelbindungen zwischen den C-Atomen.

⁹ Präparationsmethode, bei der flüssige oder pastöse Substanzen auf ein sehr schnell rotierendes Substrat aufgebracht werden.

¹⁰ Üblicherweise mit Indium-Zinnoxid bedecktes Glas.

ein Exziton und wiederum nicht alle Exzitonen emittieren Licht bei der Rückkehr in den stabilen Zustand. Schließlich können nicht alle in der Polymerschicht generierten Photonen die LED verlassen.

5.1.2 Substrate

Als Träger für die PPV-Schichten dienen aus Silizium hergestellte Substrate. Am Institut für Halbleitertechnik werden die Substrate durch anisotropes Ätzen präpariert [Scho97] und in unterschiedlichen Resonatorstrukturen in einer Dicke von 30 μm angefertigt (Abb. 43). Je nach Anwendung sind drei Resonatorformen besonders geeignet: einfache gerade Balken (für einfache Biegeschwingungen), Doppelbalken (gekoppelte Balken für Schwingungen mit optimaler Entkopplung vom Rahmen) und Balken in T-Form (für Torsionsschwingungen und tiefe Frequenzen). Ein äußerer Rahmen von ca. 5 mm Breite und 300 μm Dicke dient als Schutz für die dünnen Resonatoren und zum Befestigen der Proben.

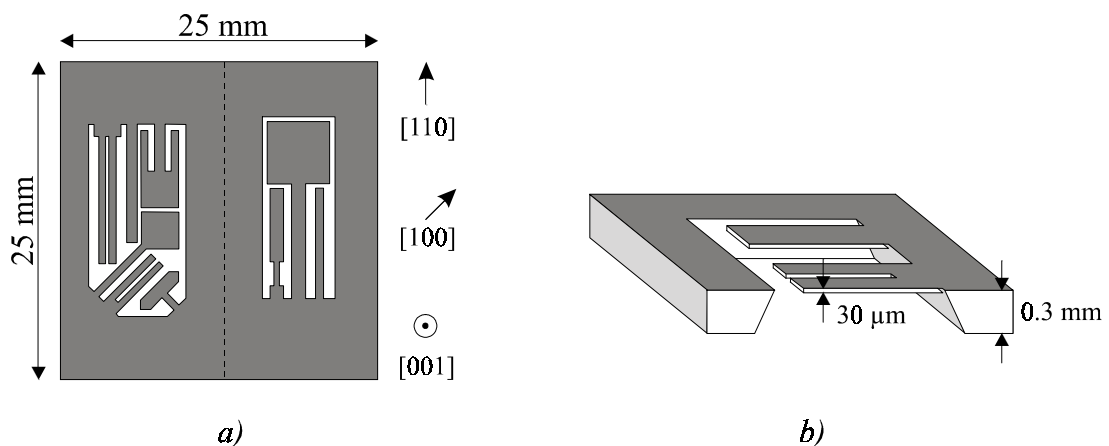


Abb.43: a) Resonatorstruktur der geätzten Si-Substrate. b) Schematische 3-dimensionale Darstellung für zwei Biegebalken.

Am häufigsten wurden Balken in Stimmgabelform benutzt (wie bei Fe_3Al Proben), die Biegeschwingungsmoden zeigen wie die geraden Balken und solche, bei denen die Balkenhälften gegeneinander schwingen. Letztere koppeln nur wenig an die Umgebung an und zeigen deshalb wenig Störungen für die Dämpfungsmessungen [Bau85]. Je nach Länge der gemeinsamen Balkenfläche liegen die Frequenzen der beiden Schwingungsmoden relativ dicht beieinander. Um die Frequenzen der beiden Schwingungsmoden während der gesamten Messung zu trennen, sollte dieser Teil nicht zu kurz sein. Da das Silizium elastisch anisotrop ist, ist neben der Form der Resonatoren auch die kristallographische Orientierung der Resonatoren von besonderer Bedeutung. Für die [100]-Richtung der Balkenachse erhält man eine starke Querkontraktion. Für die [110]-Orientierung ist die Querkontraktion klein. So können sich die Torsions- und Biegeschwingungen deutlicher unterscheiden. Der Dickenanstieg an der Verbin-

dungsstelle zwischen Resonator und Rahmen erfolgt nicht abrupt, sondern durch die Anisotropie des Ätzens bei der Herstellung mit einem Böschungswinkel von 54.74° . So liegt keine ideal feste Einspannung vor. Das Silizium selbst hat eine sehr geringe Dämpfung ($Q^{-1} < 10^{-6}$); dadurch eignet es sich hervorragend zur Untersuchung dünner Schichten.

5.1.3 Probenherstellung und -charakterisierung

Das PPV, welches auf Grund starker Wechselwirkung zwischen den π -Elektronen dieses ungesättigten, konjugierten Polymers unlöslich ist, muß in einem speziellen Ausgangszustand, der Precursor-Phase sein. Das Precursor-Polymer ist in gewöhnlichen Lösungsmitteln (Toluol, Chloroform oder polare Lösungsmittel – H_2O , MeOH) löslich, was die Fertigung der PPV-Polymerschichten ermöglicht.

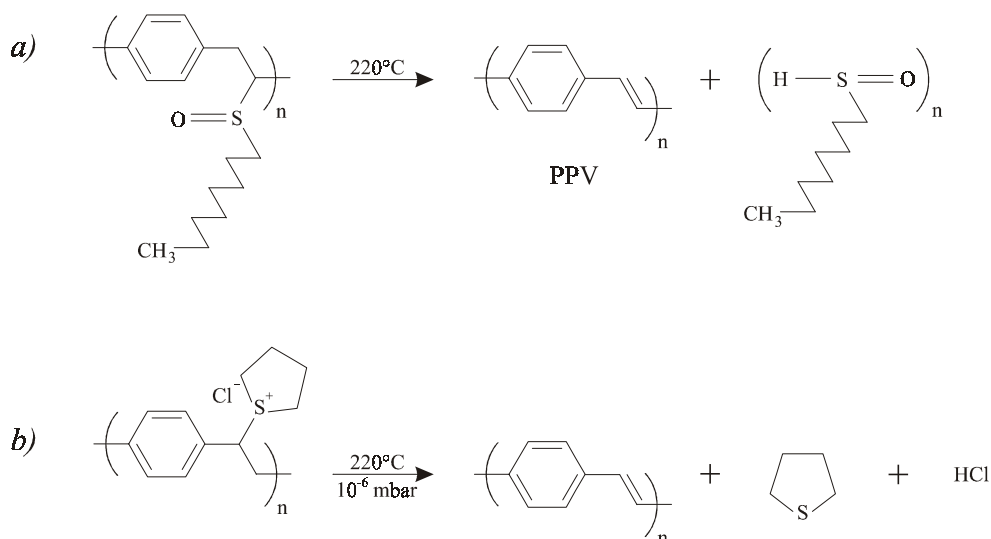


Abb. 44: Polymerisationsvorgang (Konvertieren) des PPV-Polymers. Das Ausgangsmaterial (Precursor) ist in herkömmlichen Lösungsmitteln löslich, das PPV unlöslich. In a) und b) sind zwei mögliche Precursorvarianten gezeigt.

In der Precursor-Phase hat die Polymerkette seitliche Zweige, sog. Plasticizers (Weichmacher), die sich bei einem Druck von ca. 10^{-6} mbar und $220^\circ C$ nach einer bestimmten Zeit (einige Stunden) von der Precursor-Polymerkette ablösen, so daß die konjugierte Polymerkette entsteht. Abb. 44 zeigt zwei mögliche Varianten von Precursor-Materialien für diesen Vorgang.

Nach dem Ablösen der seitlichen Zweige, also nach dem Konvertieren, enthält die Polymerkette theoretisch keine seitlichen Zweige mehr, sondern nur noch eine aus mehreren monomeren Bausteinen zusammengebundene konjugierte CH_2 -Kette. In realem Fall reißen an einigen

Stellen die seitlichen Zweige nicht ab und andere parasitäre Verzweigungen können erzeugt werden. (Abb. 45).

Das in der Lösung (Chloroform oder Toluol) befindliche Precursor-Material wird mit der Spin-Coating-Methode auf die Si-Substrate aufgeschleudert. Das Lösungsmittel soll dabei eine gewisse Flüchtigkeit haben, damit sich die Schicht auf der Substratoberfläche gleichmäßig verteilen kann.

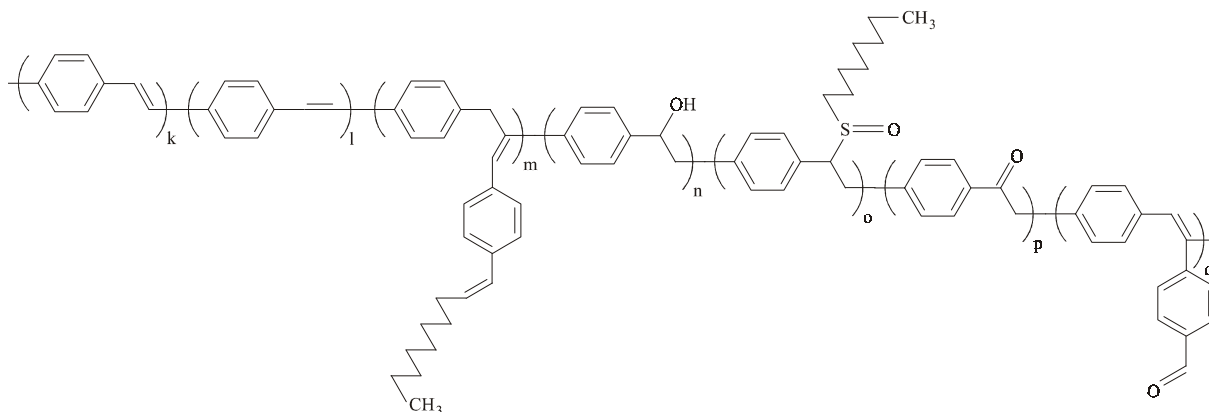


Abb. 45: Mögliche Defekte in der PPV-Polymerkette; die Indizes zeigen den Anteil der entsprechenden Bauteile im Polymer.

Die in dieser Arbeit meist untersuchten Proben werden mit 1, 2 und 3 gekennzeichnet. Diese zeigen ein prinzipiell ähnliches Verhalten; sie sind allerdings nur leicht unterschiedlich präpariert worden.

Probe 1: zunächst ist das Si-Substrat mit dem Precursor-Material in Toluol-Lösung beschichtet worden. Da das Toluol nicht zu schnell verdampft, erreicht man beim Aufschleudervorgang eine homogene Beschichtung, was die durchgeführten ellipsometrischen Messungen¹¹ bestätigen. Die Schichtdicke beträgt 25 ± 0.4 nm. Da die erforderliche Messung des reinen Substrates (Differenzbildung zwischen dem beschichteten und unbeschichteten Substrat liefert die Schichteigenschaften) fehlte, ist die Beschichtung vom Substrat durch Aufheizen bis 1000 °C und abschließendes Abwaschen des Substrates mit Flußsäure (HF), nachträglich entfernt worden. Danach ist ein neuer Spin-Coating-Vorgang unternommen worden, jetzt mit der Chloroform-Lösung des Precursor-Materials. Das Chloroform ist stark flüchtig, der Film konnte sich auf dem Si-Substrat nicht gleichmäßig verteilen. Die Schichtdicke zeigt starke Variationen: 30 ± 12 nm. Dieser Wert ist kritisch für die Auswertung des elastischen Moduls des Polymerfilms. Die Messungen zeigten, daß die Ungleichmäßigkeit der Schicht qualitativ kaum Einfluß hat. Die Dämpfungsmessungen sehen für die beiden Beschichtungen ähnlich aus.

¹¹ An dieser Stelle sei Herrn Dipl.-Phys. B. Hunsche, Fraunhofer-Institut für Schicht und Oberflächentechnik, Braunschweig für seine Hilfe bei diesen Messungen gedankt.

Probe 2 und *Probe 3* sind aus einem anderen Si-Volumenmaterial hergestellt und die Beschichtung ist auf diese aufgeschleudert worden. Das Lösungsmittel war dabei wiederum Chloroform; deswegen ist bei diesen Proben die Beschichtung stark inhomogen.

5.2 Messungen an PPV-Schichten

5.2.1 Allgemeines zur Methode

Die beiden primären Meßgrößen bei der Vibrating-Reed-Technik sind die Schwingungsfrequenz und die Dämpfung. Diese beiden Größen werden in der schon beschriebenen Apparatur (siehe Kapitel 3) gemessen. Bei der für die Untersuchung dünner Schichten entwickelten Apparatur wird zusätzlich die Spannung der Schichten, die sich durch die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten oder auch durch die Herstellung bedingt einstellen, über die Probenkrümmung der Substrate gemessen. Die für die Detektion der Schwingung verwendete Meßmethode des Lichtzeigerprinzips erlaubt die Messung der Krümmung durch das Verschieben des Laserstrahls entlang der Probe. Durch die gleichzeitige Messung von Modul und Spannung in Abhängigkeit von der Temperatur kann auch die thermische Ausdehnung ermittelt werden. Eine ausführliche Beschreibung dieser Apparatur und der Versuchsdurchführung ist in [Klo99] gegeben. Die Eigenschaften der Schicht ergeben sich im wesentlichen aus der Differenz zwischen dem beschichteten und dem reinen Substrat [Ber81, Kem96, Har99].

Für den Verlustmodul $E_f^{Verlust}$ der Schicht benutzt man die Beziehung:

$$E_f^{Verlust} = E_s^{Speicher} \frac{d_s}{3d_f} (\tan \Phi_c - \tan \Phi_s) + E_f^{Speicher} \tan \Phi_c. \quad (45)$$

Dabei stehen die Indizes f und s für den Film und Substrat bzw. c für das zusammengesetzte System aus Substrat und Schicht (composite), d ist die jeweilige Dicke und $\tan \Phi$ stellt der Verlustwinkel (Dämpfung) dar.

Mit dem Speichermodul des Films $E_f^{Speicher}$, der aus der Frequenzverschiebung ($\omega_c - \omega_s$) zwischen composite und Substrat und aus der Massenzunahme ermittelt wird

$$E_f^{Speicher} = E_s^{Speicher} \left(\frac{\rho_f}{3\rho_s} + \frac{2d_s}{3d_f} \frac{\omega_c - \omega_s}{\omega_s} \right), \quad (46)$$

erhält man für die Dämpfung der Schicht:

$$\tan \Phi_f = \frac{E_s^{Speicher}}{E_f^{Speicher}} \frac{d_s}{3d_f} (\tan \Phi_c - \tan \Phi_s) + \tan \Phi_c. \quad (47)$$

Die Messungen an unbeschichteten Substraten sind eine Voraussetzung für die spätere Bestimmung der Schichteigenschaften durch Differenzbildung. Wegen der kleinen Dämpfung des Siliziums können auch geringe Dämpfungsänderungen oder parasitäre Dämpfungen registriert werden. Durch den Einbau in den Probenhalter entstehen Spannungen in der Probe, die sich während unterschiedlicher thermischer Ausdehnung ausgleichen. Bei den einfachen Biegebalken und auch bei den Doppelbalken, wenn die Balkenhälften parallel schwingen, ist die Dämpfung deutlich von der Einspannung abhängig und zeigt teilweise resonanzartige Störungen. Die Störungen können praktisch jede Breite haben, von einzelnen Punkten mit stark erhöhter Dämpfung bis zu einem langsam variierenden Untergrund. Dieser Effekt kann eine Dämpfung von 10^{-3} erreichen und erstreckt sich über ein Temperaturintervall von 0.1 bis zu einigen 10 K. Charakteristisch ist für dieses Phänomen eine starke Frequenz- und Temperaturabhängigkeit.

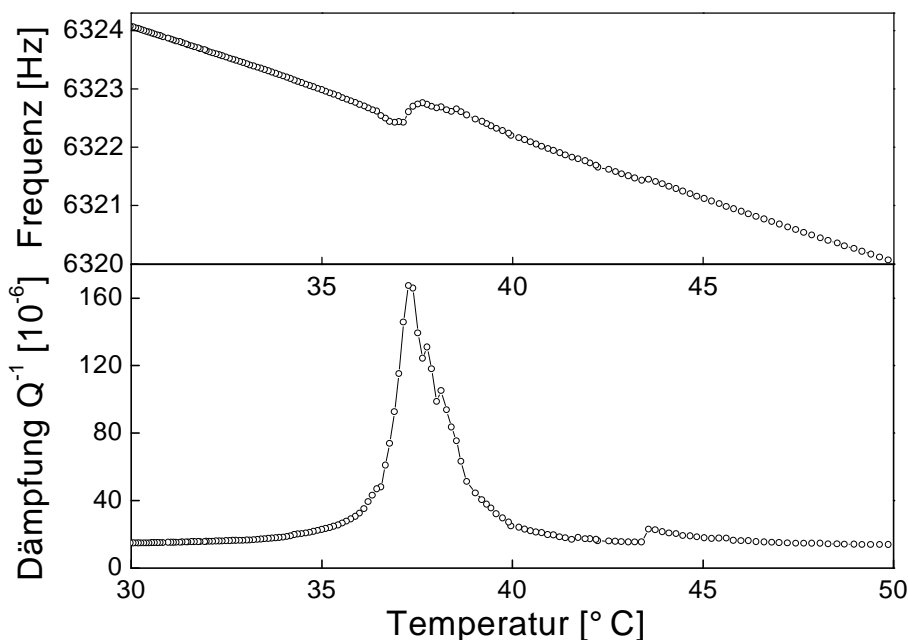


Abb. 46: Typische Störung durch die Ankopplung fremder Resonanzfrequenzen der Apparatur.

Wie das Beispiel in der Abb. 46 zeigt, treten die Störungen sowohl in der Dämpfung als auch in der Frequenz auf, wobei der Dämpfungseffekt leichter zu erkennen und störender ist. Meist können solche Effekte auf Grund ihres oft nicht reproduzierbaren Verlaufs in einem engen Temperaturintervall als Störungen identifiziert werden.

5.2.2 Dämpfungsmessung

Die Vibrating-Reed-Messungen an PPV-Schichten sind mit relativ niedrigen Heizraten (0.5 K bis 2 K/min) im Temperaturbereich zwischen 90 K – 570 K durchgeführt worden. Das anelastische Verhalten der mit PPV beschichteten Substrate vor und nach der Umstrukturierung der Polymerkette und nach unterschiedlichem Tempern wurde untersucht. Zusätzlich zu den Messungen auf Si-Substraten sind auch Messungen an beschichteten Streifen aus metallischem Glas durchgeführt worden. Für die Free-Decay-Messungen ist auf dem Si-Substrat der längere Doppelbalken benutzt worden (siehe Abb. 43a). Die Messungen für die untersuchten Proben zeigen qualitativ gleiche Effekte.

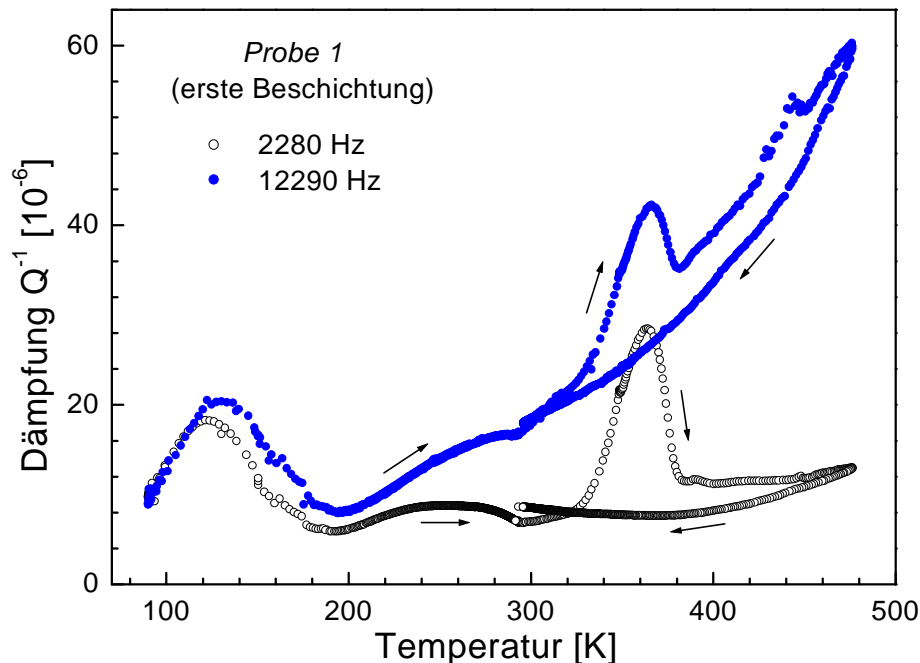


Abb. 47: Temperaturabhängigkeit der Dämpfung des mit PPV beschichteten Si-Substrates (Probe 1) für zwei unterschiedliche Frequenzen. Erste Messung der Schicht mit dem Aufheizen bis 480 K und Abkühlen bis Raumtemperatur.

Abb. 47 zeigt den Dämpfungsverlauf des beschichteten Si-Substrates in einem weiten Temperaturbereich. Man erkennt deutlich 3 Maxima im anelastischen Spektrum. Den Tieftemperaturpeak um 120 K, einen breit ausgezogenen Peak um 260 K und einen schmalen Peak bei höherer Temperatur (um 365 K). Die Lage der ersten zwei Peaks verschiebt sich mit der Frequenz, während sich der Hochtemperaturpeak bei quasi-gleichzeitigen Messungen mit unterschiedlicher Frequenz immer an der gleichen Stelle auf der Temperaturskala zeigt. Diese Dämpfungserscheinungen werden im folgenden nacheinander dargestellt.

(1) *Der Tieftemperaturpeak – γ -Relaxation:* Da das Silizium eine sehr niedrige Dämpfung hat (Q^{-1} von einigen 10^{-6}), können schon sehr dünne Schichten (Dicke um 10 nm) deutlich erkennbare Effekte hervorrufen. Nach der ersten Beschichtung des Substrates mit PPV lag die Probe etwa 56 Tage bei $-19\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Kühltank. Von dort wurde sie rasch (bei Raumtemperatur) in die Meßapparatur eingebaut und sogleich auf 90 K abgekühlt. Die erste Messung der Dämpfung bei tiefen Temperaturen zeigt einen großen Relaxationseffekt um 120 K (Abb. 47). Es handelt sich hier um ein Relaxationsphänomen, was auch aus der Frequenzabhängigkeit der Peaklage hervorgeht (Abb. 48). In dieser Phase befindet sich das Schichtmaterial immer noch im Precursor-Zustand. Die Precursor-Polymerkette besitzt seitliche Verzweigungen, deren Bewegungen bei dieser Temperatur (120 K) den Relaxationspeak erzeugen. In der Literatur nennt man diesen Dämpfungsmechanismus γ -Relaxation.

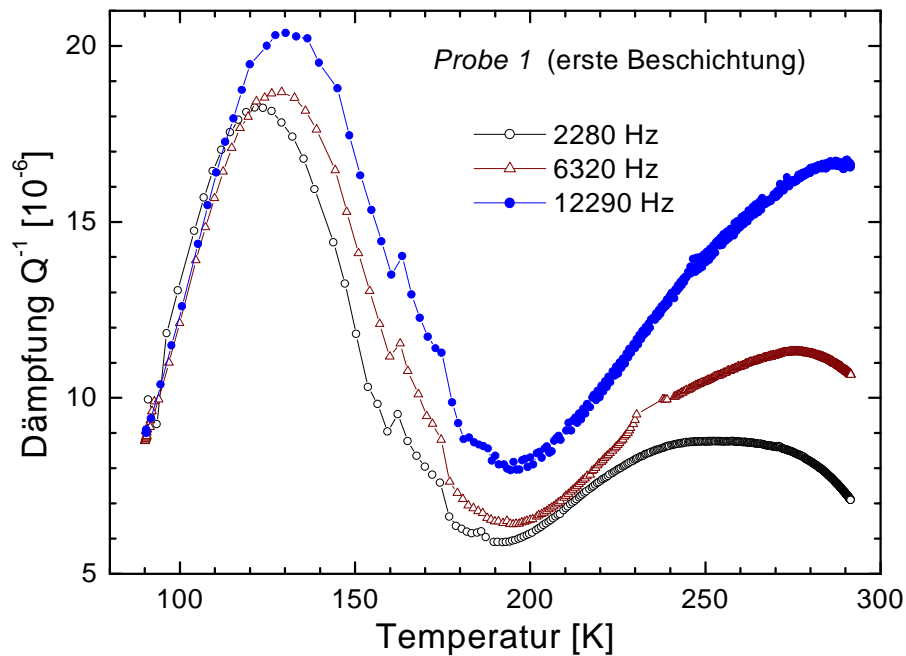


Abb. 48: Tieftemperaturdämpfung des beschichteten Si-Substrates für drei unterschiedliche Schwingungsfrequenzen.

Aus der Temperaturverschiebung der Peakmaxima mit der Frequenz f berechnet man mit dem Arrhenius-Ansatz (siehe Gleichung 7) eine Aktivierungsenthalpie ΔG von $0.25 \pm 0.01\text{ eV}$ und eine charakteristische Relaxationszeit τ_0 des Prozesses von $6.5 \times 10^{-15}\text{ sec}$ (Abb. 51).

(2) *Der Hochtemperaturpeak:* Beim ersten Aufheizen der Schicht bis 475 K zeigt sich im Verlustmodul¹² ab 330 K ein breiter Peak mit einem Maximum um 365 K (Abb. 49). Der Peak verschiebt sich nicht mit der Schwingungsfrequenz auf der Temperaturskala. Es handelt sich

¹² Berechnet aus der Dämpfung des beschichteten und reinen Substrates und aus der Schicht- und Substratdicke (siehe Gleichung 45).

daher hier nicht um einen Relaxationsprozeß, sondern eher um eine strukturelle Änderung in der Schicht. Bei dieser Temperatur findet ein irreversibler Prozeß statt, da der Peak beim Abkühlen verschwunden ist. Dafür sprechen die Frequenz (siehe später Abb. 54) und auch das Ergebnis einer Thermogravimetrie-Messung (TGA) [Schr01], nach der die PPV-Probe beim Aufheizen ab 400 K stark an Masse verliert (Abb. 55). Die Temperatur, bei der der Masseverlust bei der Gravimetrie einsetzt, ist höher, da dort eine „bulk“ Probe, hier eine sehr dünne Schicht verwendet wird. Vermutlich wird das Precursor-Polymer im Bereich 330 K – 380 K umstrukturiert, die seitlichen Zweige werden von der Kette abgerissen, und es bleibt im wesentlichen nur die unverzweigte Polymerkette übrig. Die konjugierte Polymerkette entsteht erst bei höheren Temperaturen (um 470 K – 500 K). An der Stelle, wo sich die seitlichen Zweige ablösen, bildet sich aus der Einfach- eine Doppelbindung zwischen den Kohlenstoffatomen. So ist das Schichtmaterial aus der Precursor-Polymerphase in das PPV-Polymer umgewandelt worden (Abb. 44). Bei dieser Temperatur findet eigentlich keine Polymerisation statt, weil das Material schon am Beginn polymerisiert war. Statt dessen wird das Polymer konvertiert. Nur die Struktur der Polymerkette ändert sich; man erhält eine lineare, ungesättigte, konjugierte Polymerkette (PPV). Nach dem Tempern bis 475 K zeigt sich die Dämpfungskurve in der Abkühlphase glatt. Hauptsächlich ist nur der mit steigender Frequenz zunehmende thermoelastische (und eventuell viskoelastische) Anteil der Dämpfung zu sehen. Die isotaktischen und linearen Polymere bevorzugen den kristallinen Zustand; so befindet sich das PPV-Polymer in der Abkühlphase sehr wahrscheinlich in kristallinem oder semikristallinem Zustand.

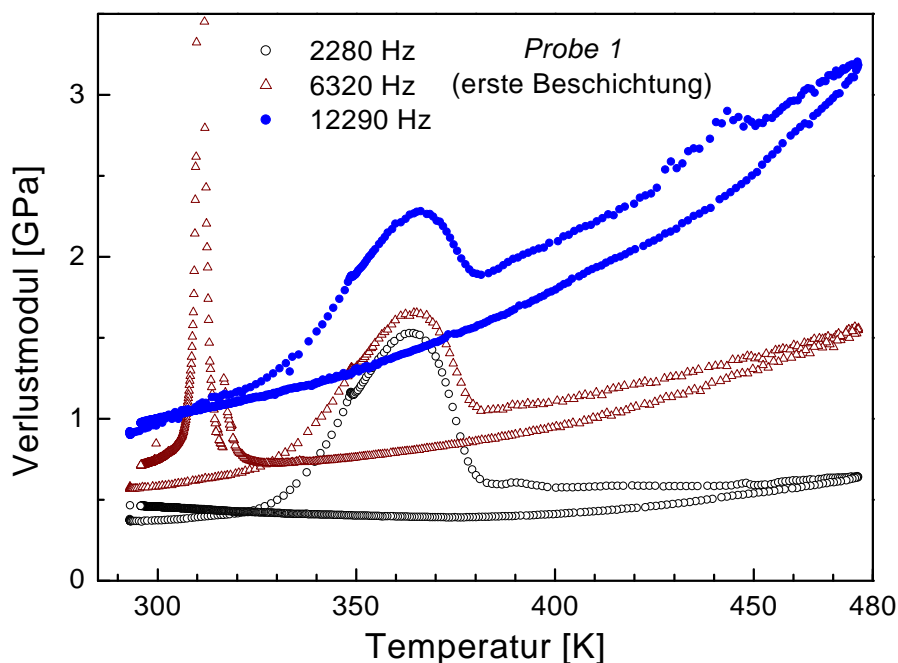


Abb. 49: Verlustmodul für die erste Beschichtung der Probe 1; gezeigt werden für die drei Meßfrequenzen jeweils die Aufheiz- und Abkühlphase. Der scharfe Resonanzpeak in der Abkühlphase (310 K, 6320 Hz) ist durch die Ankopplung fremder Resonanzfrequenzen der Apparatur verursacht (siehe dazu Abb. 46).

(3) *Der mittlere Peak – β - Relaxation:* Der Tieftemperaturpeak (γ -Relaxation) in der Abb. 48 verschwindet wie erwartet nach dem Tempern (Abb. 50 – zweite Messung, nach dem Tempern bis 480 K). Das ist plausibel, wenn man dem Tieftemperaturpeak die Bewegungen der seitlichen Verzweigungen zuordnet. Theoretisch sind beim Tempern die sogenannten Plasticizer von der Polymerkette entfernt worden, und die lineare PPV-Polymerkette verursacht jetzt keine γ -Relaxation. Im Dämpfungsverlauf über der Temperatur sieht man bei der zweiten Messung nur einen breiten mittleren Peak um 260 K (Abb. 50), der auch schon bei der ersten Messung zu sehen war (Abb. 47 und 48). Beim ersten Aufheizen der Schicht besteht dieser mittlere Dämpfungspeak aus mindestens zwei Relaxationspeaks, die aus dem Dämpfungsverlauf für die niedrigste Frequenz in der Abb. 48 und nach dem Differenzieren der Kurve (nicht gezeigt) besser zu sehen sind. Während der zweiten Messung ist die Peakbreite noch größer geworden, der Peak erstreckt sich über fast 200 K. So einen breiten Peak um $T = 0.75 \cdot T_g$ (T_g – Glastemperatur) zeigen die meisten amorphen Polymere. Das allein würde der vorigen Überlegung, daß das PPV in kristallinem Zustand vorliegt (also nach Konvertieren des Precursor-Polymers), widersprechen. Die an diesem Relaxationspeak beteiligten Teilprozesse können lokale Bewegungen der Polymerkette (zwei bis drei aufeinanderfolgende monomere Einheiten) oder lokale Bewegungen der seitlichen Zweige (bei der ersten Messung) sein (β -Relaxation). Außerdem kann ein nicht vollständig kristallisiertes Polymer zur Verbreiterung des Peaks beitragen, in dem die kristallinen und amorphen Bereiche energetisch unterschiedliche Zustände für die lokalen Bewegungen der Polymerkette besitzen.

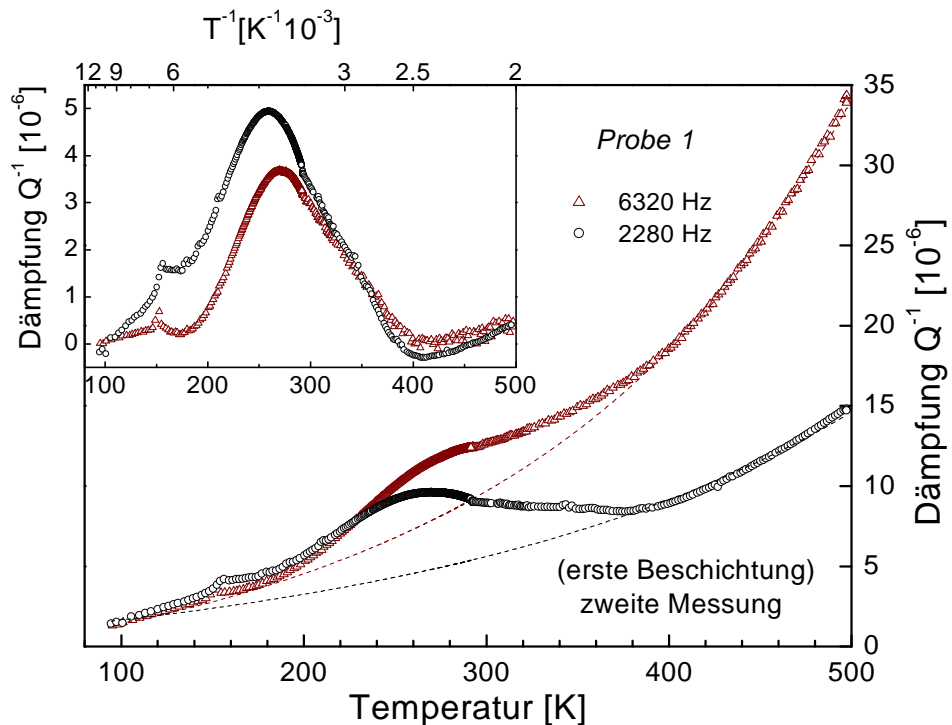


Abb. 50: Zweite Dämpfungsmessung des beschichteten Si-Substrates für zwei Meßfrequenzen. Der Inset zeigt den nach dem Abziehen des Dämpfungsuntergrundes (hauptsächlich thermoelastische Dämpfung) erhaltenen mittleren Dämpfungspeak um 280 K.

Der Prozeß folgt näherungsweise einem Arrhenius-Gesetz. Aus der Temperaturverschiebung der Dämpfungspeaks mit der Frequenz (Inset der Abb. 50) erhält man einen Wert für die scheinbare Aktivierungsenthalpie (ΔG) von 0.63 eV und für die Relaxationszeit (τ_0) einen Wert von 5×10^{-17} sec. Für die Berechnung der Aktivierungsenthalpie sind drei Werte benutzt worden (Abb. 51). Bei den hohen Frequenzen ist die Bestimmung der Lage des verbreiterten Peaks mit einem sehr großem Fehler behaftet. Die Teilmechanismen des Prozesses reagieren unterschiedlich auf die Schwingungsfrequenz. Die Peaklage verschiebt sich scheinbar, indem sich die Relaxationsstärken der Teilprozesse ändern. Bei hohen Frequenzen sind die zusammenwirkenden Bewegungen der Polymere klein; dabei können nur kleine Kettensegmente, bzw. seitliche Zweige der Schwingung folgen.

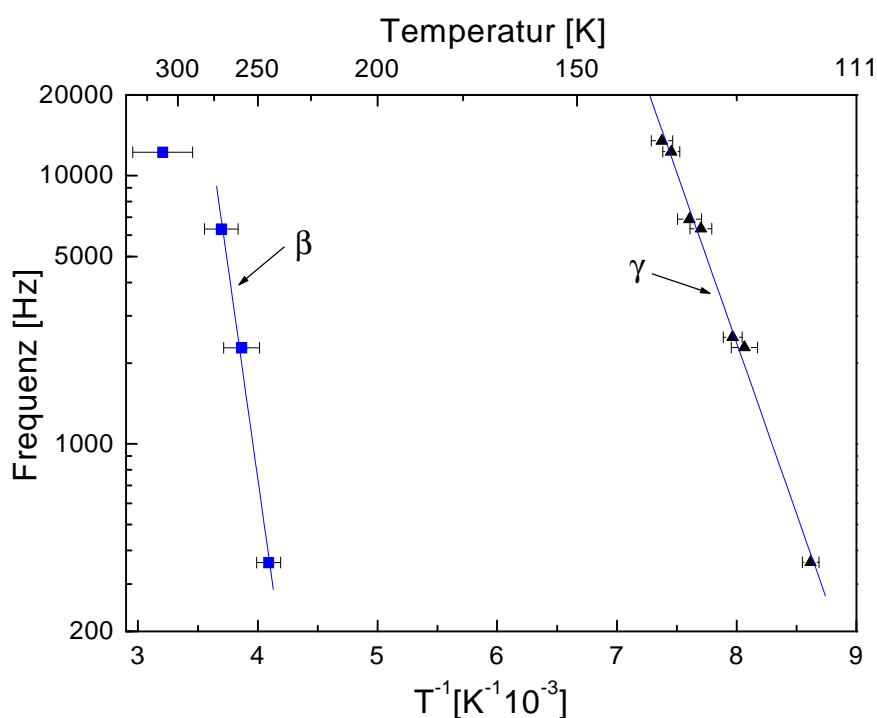


Abb. 51: Arrheniusplot für die β - und γ -Dämpfungspeaks bei verschiedenen Frequenzen für Probe 1 (erste Beschichtung). Die \blacktriangle Punkte zeigen die Dämpfungsmaxima für die γ -Relaxation beim ersten Abkühlen der Schicht, während die \blacksquare Punkte stellen die zweite Messung für die β -Relaxation nach der Umwandlung des Precursor-Polymers dar.

(4) Vergleich verschieden präparierter Proben: Nach mehreren Messungen an der Polymerschicht (Probe 1) wurde die Schicht entfernt, um die notwendige Substratmessung (zur Auswertung des elastischen Moduls) durchzuführen. Um die Reproduzierbarkeit der Messungen zu testen und das Interpretieren der Effekte zu unterstützen, wurden auch andere mit PPV beschichtete Proben untersucht.

Wegen der erhöhten Flüchtigkeit des Lösungsmittels (jetzt Chloroform statt Toluol) lieferte der zweite Aufschleudervorgang der Probe 1 eine ungleichmäßige Dicke für die Beschichtung. Der Dämpfungsverlauf der Probe über der Temperatur (Abb. 52) zeigt ein prinzipiell

ähnliches Verhalten, wie die Messung bei der ersten Beschichtung (vgl. Abb. 47). Die drei Hauptmaxima zeigen sich auch hier wie bei der ersten Messung: der Tieftemperaturpeak um 120 K, der mittlere Peak und der Hochtemperaturpeak. Nimmt man die gleichen Schwingungsfrequenzen, scheint der mittlere Peak ein wenig zu tieferen Temperaturen (um 30 K) im Vergleich zur ersten Beschichtung verschoben zu sein (siehe Abb. 50 und 52). Die Relaxationsstärke des Tieftemperaturpeaks ist im letzteren Fall wegen der geringeren Materialmenge auf dem schwingenden Si-Doppelbalken kleiner (Faktor 1.5). Die Errechnung der Aktivierungs-enthalpie ergibt für die zweite Beschichtung etwa den gleichen Wert (0.24 eV) wie für die erste (0.25 eV). Der Dämpfungsverlauf im Hochtemperaturbereich zeigt in der Aufheizphase das Phänomen, daß die Umstrukturierung mit Ablösen der Seitengruppen im Temperaturbereich 330 – 380 K aus zwei Prozessen zusammengesetzt zu sein scheint.

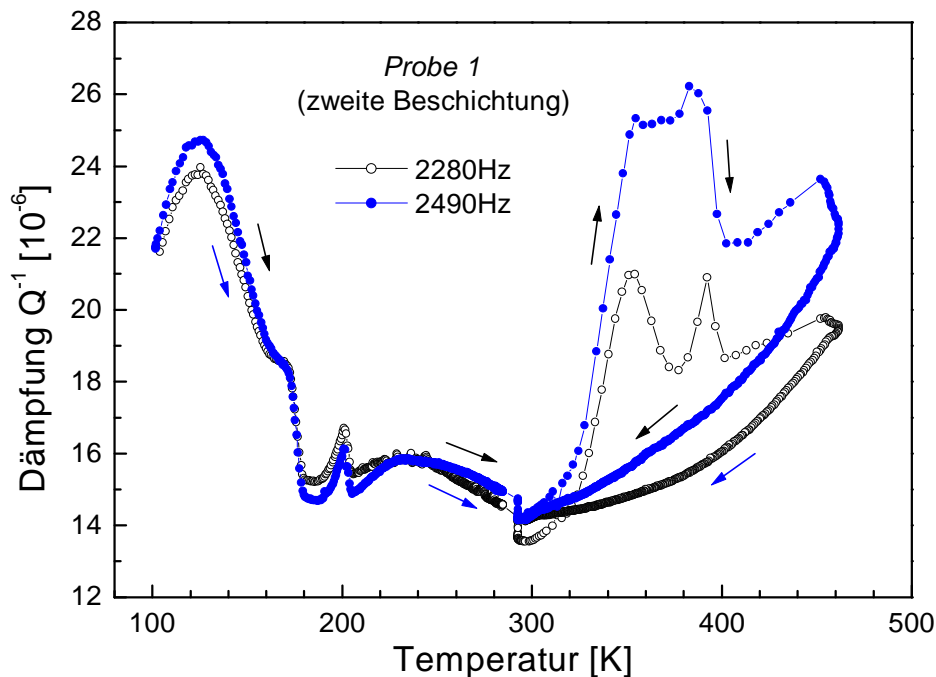


Abb. 52: Die erste Dämpfungsmessung für die zweite Beschichtung des Si-Substrates (Probe 1). Die Aufheizphase im Hochtemperaturbereich weist weniger Meßpunkte auf, da die Heizrate höher war.

Wegen der ungewöhnlich hohen Heizrate in der Aufheizphase (ca. 5 K/min) befindet sich die Schicht in einem metastabilen Zustand und nicht im thermodynamischen Gleichgewicht. Bei dieser Temperatur (um 360 K) findet der Prozeß des Losreißen der seitlichen Verzweigungen von der Polymerkette statt. Die Einsatztemperatur des Prozesses ist scheinbar kleiner als bei der ersten Beschichtung des gleichen Substrates. Dies kann an der wegen der hohen Heizrate nicht genau gemessenen Probertemperatur liegen. Der erste Peak (um 355 K) aus diesem Prozeß kann dem Loslösen der Zweige in der Polymerkette entsprechen, während der zweite Peak (um 390 K) eventuell auf eine amorphe Umwandlung der noch übrig gebliebenen Precursor-Polymerkette (eventuell Glasübergang des Precursor-Polymers) hindeutet. Wegen der

kleinen Heizrate (1 K/min) sieht man diesen Effekt bei der ersten Beschichtung nicht, dabei können sämtliche Zweige losgerissen werden, die Kristallisation des PPV beginnt früher und der Effekt der restlichen amorphen Phase wird überdeckt. Dabei könnten auch die noch vorhandenen seitlichen Gruppen bei der Relaxation eine Rolle spielen. Tempern bis 460 K reicht schon vollständig aus, um die Polymerkette zu „linearisieren“ (ohne seitliche Zweige), was an der glatten Abkühlkurve der Dämpfung zu erkennen ist.

Wie Abb. 53 zeigt, sind nach dem ersten Tempern die Tief- und Hochtemperaturpeaks verschwunden und es verbleibt nur der mittlere Peak. Nach jedem Tempern wird der Dämpfungsuntergrund kleiner (etwa durch Abnahme des freien Volumens), die Relaxationsstärke des mittleren Peaks nimmt kaum ab.

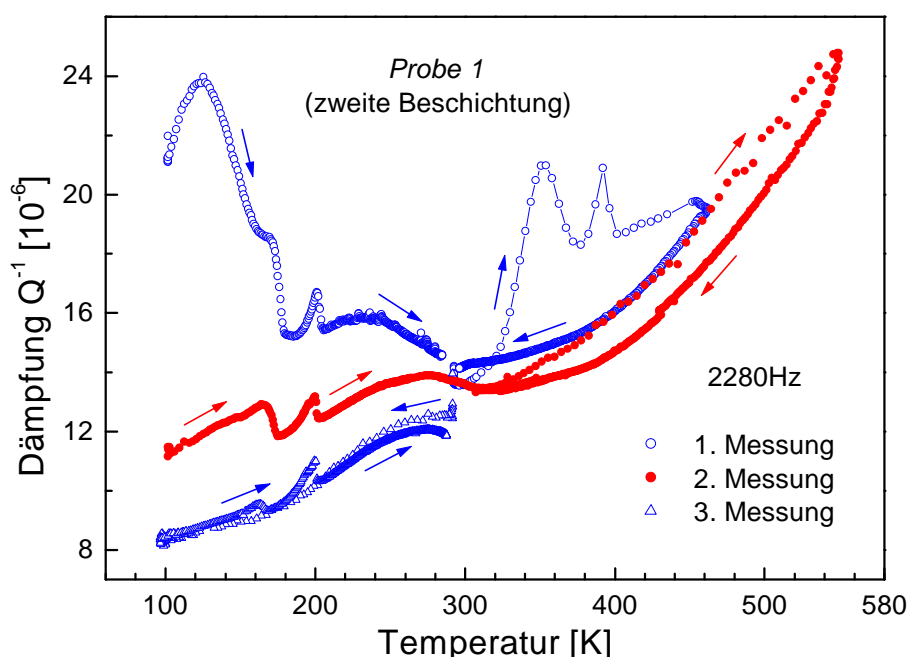


Abb. 53: Drei aufeinander folgende Temperzyklen der Probe 1 (zweite Beschichtung). Die erste Messung zeigt die 3 charakteristischen Dämpfungspeaks über der Temperatur; bei der zweiten (von rund 100 K bis 560 K) und dritten Messung (von Raumtemperatur bis zu tiefen Temperaturen und zurück) erkennt man nur den mittleren Peak (um 280 K).

Die Messungen der beschichteten Si-Substrate zeigen um 180 K und 200 K zwei eigenartige Dämpfungseffekte (Abb. 52). Der auf der Temperaturskala tiefer liegende Effekt wird sowohl in der Dämpfung als auch in der Frequenz (Modul – siehe Abschnitt 5.2.3) bemerkbar, aber nur in der Aufheizkurve (siehe 3. Messung in Abb. 53). Der Effekt ist frequenzunabhängig, er ist für alle untersuchten Proben um 180 K zu sehen und wird nach jedem Tempern immer kleiner (Abb. 53). Der plötzliche Dämpfungsanstieg um 200 K ist nach der Beschichtung der Si-Substrate mit dem in Chloroform-Lösung befindlichen Precursor-Material zu sehen. Dieser Effekt scheint unabhängig von der Temperaturbehandlung zu sein, seine Höhe ist zwar fre-

quenzabhängig, seine Lage jedoch frequenzunabhängig (immer um 200 K). Messungen an reinen Substraten zeigen, daß beide Effekte (um 180 K und 200 K) substratbedingt sind. Außerdem spielt dabei aber auch die Beschichtung eine Rolle. Die Effekte sind bei reinem Si-Substrat viel kleiner. Ähnliche Effekte sind in [Klo99] beobachtet worden, wobei sie sich für dieselbe Frequenz nach unterschiedlich tiefen Abkühlphasen bei völlig unterschiedlichen Temperaturen zeigen. Auffällig ist die allen gemeinsame asymmetrische Form der beobachteten Dämpfungsspitzen. Eventuell handelt es sich hier um einen wesentlich breiteren Peak, dessen Prozeß aber bei Erreichen einer bestimmten Temperatur oder Unterschreiten einer gewissen mechanischen Spannung sehr schnell abgeschlossen wird. Eine endgültige Klärung der Ursache dieser Effekte steht noch immer aus.

5.2.3 Modulmessung

Die mit der Dämpfungsmessung gleichzeitig durchgeführte Frequenzmessung des beschichteten Substrates und des reinen Substrates liefert durch Differenzbildung den Modul der Schicht [Har99]. Bei der Modulmessung kann man auch die bei der Dämpfungsmessung beobachteten und schon beschriebenen Effekte verfolgen.

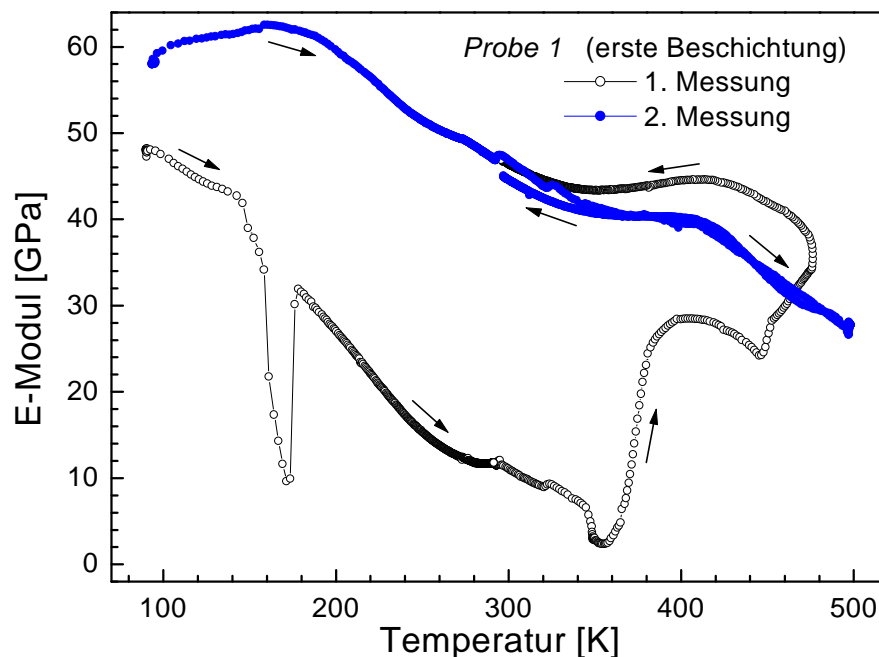


Abb. 54: Aus der Frequenzmessung ermittelter Modulverlauf über der Temperatur für die Probe 1 (erste Beschichtung des Si-Substrates); die erste Messung zeigt die Aufheizphase von 90 K bis 470 K und die Abkühlphase bis Raumtemperatur; zweite Messung: von 90 K bis 500 K und zurück bis Raumtemperatur.

(1) *Erste Beschichtung auf Si-Substraten – Toluol als Lösungsmittel:* Abb. 54 zeigt den Verlauf des elastischen Moduls der *Probe 1* nach der ersten Beschichtung (für 360 Hz). Bei der Berechnung des Moduls ist eine Schichtdicke von 25 nm, eine Dichte von 1.2 g/cm^3 und eine Querkontraktionszahl von 0.3 angenommen worden [Schr01]. Da die Beschichtung nach dem Aufschleudervorgang gleichmäßig verteilt ist, verursachen die letzten zwei Größen Abweichungen von den absoluten Modulwerten (Literaturdaten wurden zum Vergleich nicht gefunden). Die Querkontraktionszahl hat auf den Modul nur einen geringen Einfluß.

Der auf Grund der thermischen Ausdehnung erwarteten generellen Abnahme des E-Moduls mit zunehmender Temperatur sind mehrere Effekte überlagert: im Tieftemperaturbereich um 120 K sieht man bei dem ersten Erwärmen der Schicht eine leichte Delle im Modulverlauf entsprechend dem nach Kramers-Kronig erwarteten korrespondierenden Effekt in der Dämpfung (γ -Relaxation). Der starke Einbruch im Modul um 160 K ist durch die oben genannte substratbedingte Änderung in der Frequenz verursacht. Ab 340 K sind im Modul starke Effekte zu sehen, bei dieser Temperatur setzt die strukturelle Umwandlung im Schichtmaterial ein. Zunächst nimmt der Modul stark ab, das Material wird weicher, weil sich die seitlichen Zweige am Precursor-Polymer ablösen. Entsprechend steigt an dieser Stelle die Dämpfung an (Abb. 49). Die darauf folgende Zunahme des Moduls ab 360 K, die mit dem Abfall der Dämpfung zusammenfällt, könnte nur eine scheinbare Zunahme sein: eigentlich wird eine Zunahme der Eigenfrequenz gemessen, die eine Folge des Materialverlustes (etwa Abdampfen von Reaktionsprodukten bzw. restlichem Lösungsmittel) sein kann. Die abfallende Flanke des Dämpfungspeaks ist steiler als die ansteigende (siehe Abb. 49). Man vermutet hier gleich nach dem Loslösen der Zweige von der Polymerkette eine Umstrukturierung, eine Art Kristallisation des Polymers. Die Schicht wird dichter (Zunahme der Dichte um 5 % [Schr01]), das freie Volumen nimmt ab (das Material schrumpft zusammen) und der Modul nimmt steil zu.

Der Modul steigt bis 400 K an, nach einer Sättigungsphase nimmt er um 420 K wieder ab, was einem normalen Abfall des E-Moduls mit zunehmender Temperatur entspricht. Diese Tatsache wird auch durch die TGA-Messungen unterstützt (Abb. 55), die eine deutliche Abnahme der Masse bei dieser Temperatur zeigt. Die Heizrate der Thermogravimetrie-Messung war viel höher (10 K/min) als die bei der Modulmessung benutzte Heizrate von 1 – 2 K/min. Infolgedessen sind die Effekte bei der TGA-Messung zu höheren Temperaturen verschoben. Mit der Zunahme der Temperatur findet laut TGA-Messungen der Materialverlust weiterhin noch ausgeprägter statt, aber nach 445 K steigt der Modul noch einmal schlagartig an. Bei dieser Temperatur sieht man in der Dämpfung einen Peak, allerdings nicht bei allen Schwingungsfrequenzen, sondern nur bei der höchsten Frequenz in der Abb. 49. Der Modulanstieg könnte durch das Konvertieren des Materials zustande kommen, wobei die Doppelbindungen in der Polymerkette entstehen, wodurch die Schicht steifer, dichter wird.

Ab 480 K folgt der Modul in der Abkühlphase im wesentlichen dem normalen Verlauf mit sinkender Temperatur, abgesehen von einem Vorzeichenwechsel der Steigung bei 420 K und einem leichten Abfall des Moduls. Ungewöhnlich ist auch der leicht positive Temperaturkoeffizient des Moduls bei $T < 150 \text{ K}$ (siehe Abb. 54 und 57).

Die bei der ersten Messung erreichte Temperatur (480 K in Abb. 54) reicht offensichtlich aus, um das Polymer zu konvertieren. Die Aufheiz- und Abkühlphase des Moduls für die zweite Messung folgen etwa dem gleichen Verlauf.

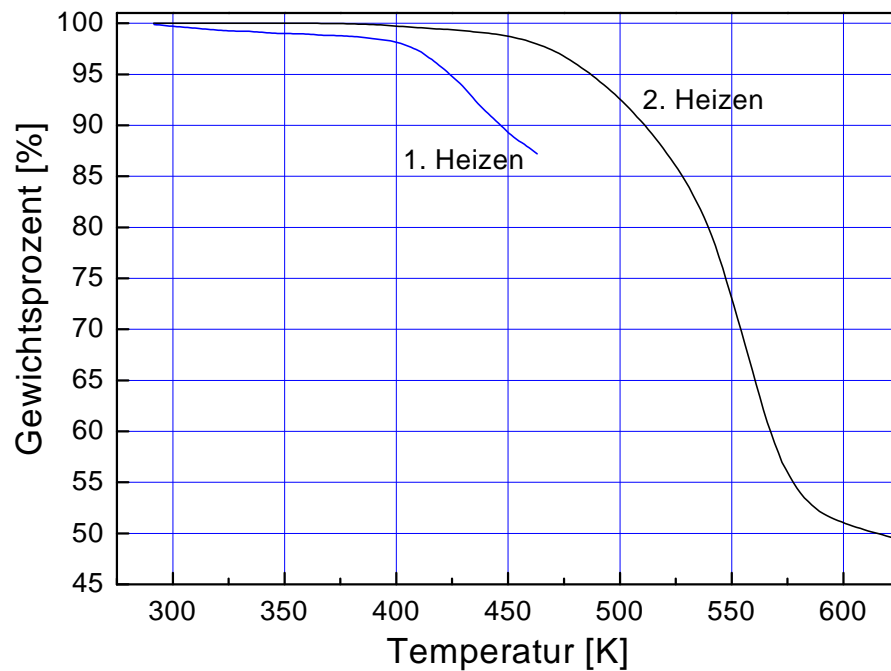


Abb. 55: Verlauf der thermogravimetrischen Messung (TGA) für ein nicht konvertiertes PPV-Polymer (Heizrate 10 K/min). Vor der Messung ist das Material tiefgekühlt aufbewahrt worden. Beim ersten Heizen bis 460 K verliert das Material 12.2 % der ursprünglichen Gesamtmasse (6.95 mg) [Schr01].

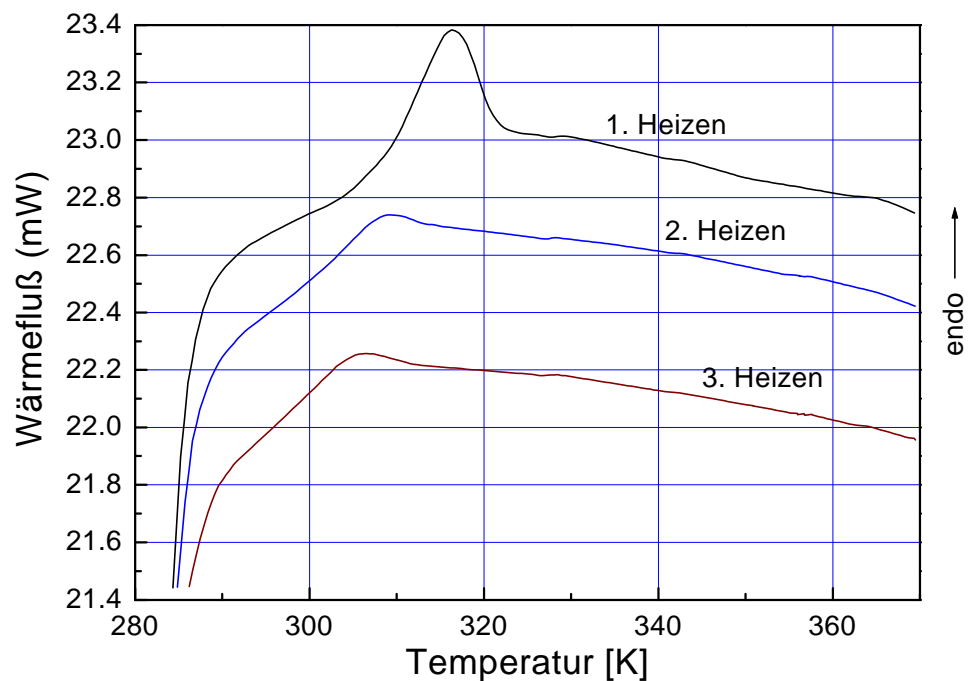


Abb. 56: Differenz-Thermoanalyse Wärmestrom-Kalorimetrie (DSC) eines nicht konvertierten PPV-Polymers (7.9 mg). Heiz- und Abkühlrate betragen jeweils 10 K/min [Schr01].

(2) *Zweite Beschichtung auf Si-Substraten – Chloroform als Lösungsmittel*: Die zweite Beschichtung des Si-Substrates (*Probe 1*) zeigt grundsätzlich für den Modul die gleichen Effekte (*Abb. 57*). Bei dieser Beschichtung zeigt sich der starke Einbruch im Modulverlauf um 180 K noch ausgeprägter, die scheinbare Moduländerung ist stärker als bei der ersten Beschichtung (wie bei der Dämpfungsmessung). Ab 180 K nimmt der Modul trivialerweise ab, bei 280 K wird die Kurve noch steiler entsprechend der Zunahme des Moduldefektes und der Dämpfung (siehe *Abb. 52*). Das Loslösen der seitlichen Zweige in der Precursor-Polymerkette läßt sich im Modul hier nicht eindeutig registrieren, möglicherweise beginnt es schon bei 300 K. Das Lösungsmittel scheint dabei also einen wichtigen Einfluß zu haben. Abhängig vom Lösungsmittel könnten bei der Beschichtung unterschiedliche Morphologien, mikrophasige Abscheidungen (microphase separations) des Polymers entstehen [Boe01]. Die Beschichtung mit dem in Chloroform befindlichen Precursor-Polymer kann zwar eine kurzreichweitige Ordnung zeigen, aber nicht eine übergeordnete Struktur (vor allem wegen der erhöhten Flüchtigkeit des Chloroforms). Daher kann es passieren, daß das Loslösen der seitlichen Zweige in einem weiteren Temperaturbereich (320 K – 360 K) erfolgt und nicht in einem schmaleren (siehe *Abb. 54*: 340 – 345 K) wie bei der Beschichtung mit der Toluol-Lösung. Die Maximaltemperatur der ersten Messung (460 K in *Abb. 57*) reichte vermutlich nicht aus, um das Material vollständig zu konvertieren.

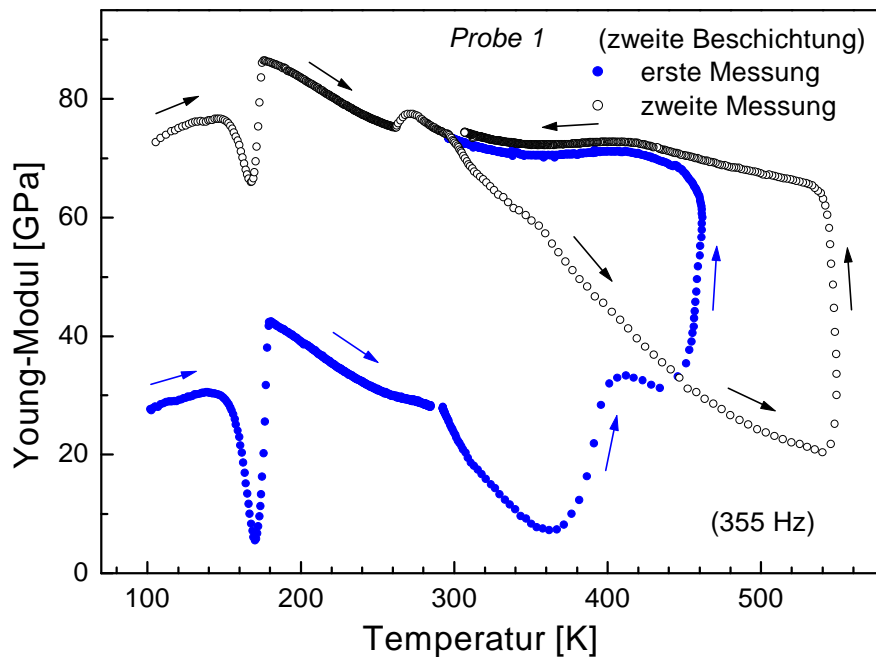


Abb. 57: Elastischer Modulverlauf während der ersten und zweiten Messung des mit PPV beschichteten Si-Substrates (zweite Beschichtung). Problematisch ist bei der Berechnung der absoluten Modulwerten die ungleichmäßige Schichtdicke und die ungewisse Querkontraktionszahl (~ 0.3). Aufheiz- und Abkühlkurve sind mit Pfeilen gekennzeichnet.

Bei der zweiten Messung folgt der Modul nicht dem Verlauf bei der Abkühlphase der ersten Messung, sondern er fällt bereits bei 280 K wieder steiler ab. DSC-Messungen des nicht konvertierten Polymers [Schr01] zeigen um 320 K eine Zunahme der gemessenen endothermen Wärmemenge (Abb. 56), deren Maximum sich nach dem Aufheizen bis 370 K zu tieferen Temperaturen verschiebt. Das Heizen bis 370 K ist dabei gewählt worden, weil bei dieser Temperatur noch kein deutlicher Masseverlust erfolgt (Abb. 55). Die Zersetzungstemperatur¹³ des Precursor-Polymers liegt um 425 K. Eine weitere Verdichtung dieser Schicht erfolgt um 525 K, wobei der Modul wieder steil zunimmt. Die TGA-Messung zeigt bei dieser Temperatur eine hohe Rate des Masseverlustes. Insgesamt ist die Moduländerung im ganzen Temperzyklus größer als die bei der ersten Beschichtung. Der leichte Buckel und der Abfall im Modulverlauf um 420 K (Abkühlphase der zweiten Messung – Abb. 57) zeigt einen möglichen Übergang zwischen flüssigkristalliner und isotroper Phase des PPV-Polymers [Boe01] und war ähnlich auch bei der ersten Beschichtung (Abb. 54) zu sehen.

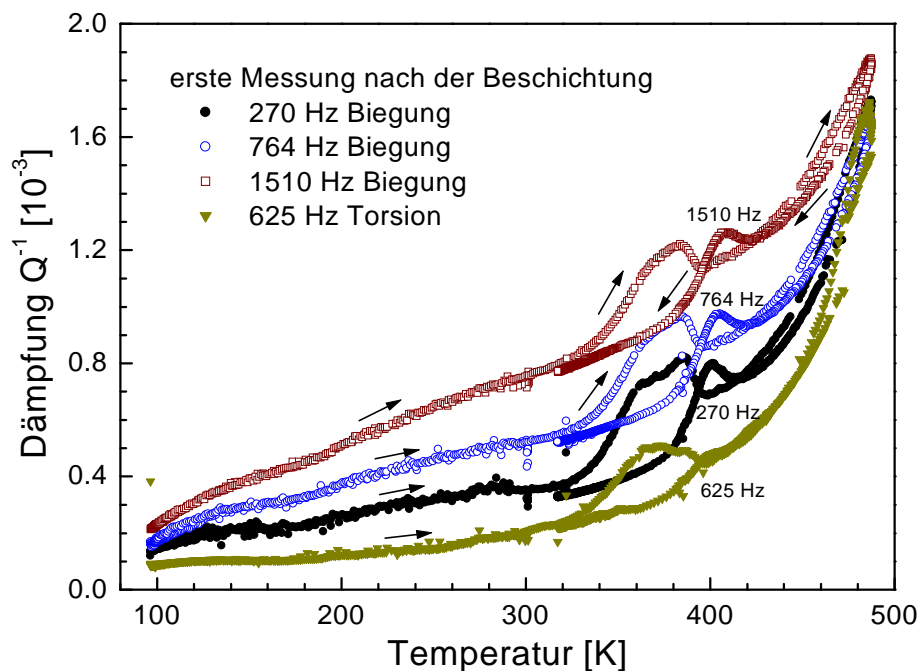


Abb. 58: Dämpfungsverlauf über der Temperatur für unterschiedliche Schwingungsfrequenzen eines mit PPV beschichteten metallischen Glas-Streifens ($Ni_{78}Si_8B_{14}$ - Vitrovac 0080).

5.2.4 Schichten auf metallischem Glas-Streifen

Zusätzlich zu den Messungen mit den beschichteten Si-Substraten wurde auch ein mit PPV beschichteter Streifen aus metallischem Glas ($Ni_{78}Si_8B_{14}$) durchgemessen (mit der in Kapitel

¹³ Die Temperatur, bei der das Material 5 % seiner Masse verliert (hier angegeben für normalen Luftdruck; im Vakuum könnte dies schon bei niedrigeren Temperaturen geschehen).

3 beschriebenen Apparatur). Auch bei dieser Messung sind die gleichen Effekte zu erkennen, weshalb sie nur kurz erwähnt werden. Wegen des viel größeren Dämpfungsuntergrundes des metallischen Glases ($Q^{-1} \approx 10^{-4}$) sind die Dämpfungsmessungen weniger aufschlußreich (Abb. 58) als die mit den Si-Substraten durchgeführten (Abb. 47). So ist der γ -Relaxationspeak bei 120 K nur bei genauem Hinsehen bzw. bei der Differenzbildung mit der Messung nach dem Konvertieren zu bemerken. Bei 310 K steigt die Dämpfung steiler an; hier setzt das Loslösen von Verzweigungen der Polymerkette ein. Der Peak ist aus zwei Prozessen zusammengesetzt (ähnlich wie bei Si-Substraten, vgl. Abb. 52, 53), Losreißprozesse der Zweige und Verdichtung der Schicht. Der Prozeß ist nicht thermisch aktiviert, was die strukturelle Umwandlung in der Schicht bestätigt. Im Gegensatz zu den Messungen mit beschichteten Si-Substraten zeigt sich in der Abkühlphase um 410 K ein neuer Dämpfungspeak, der dann auch nach weiterem Tempern nicht mehr verschwindet (Abb. 59).

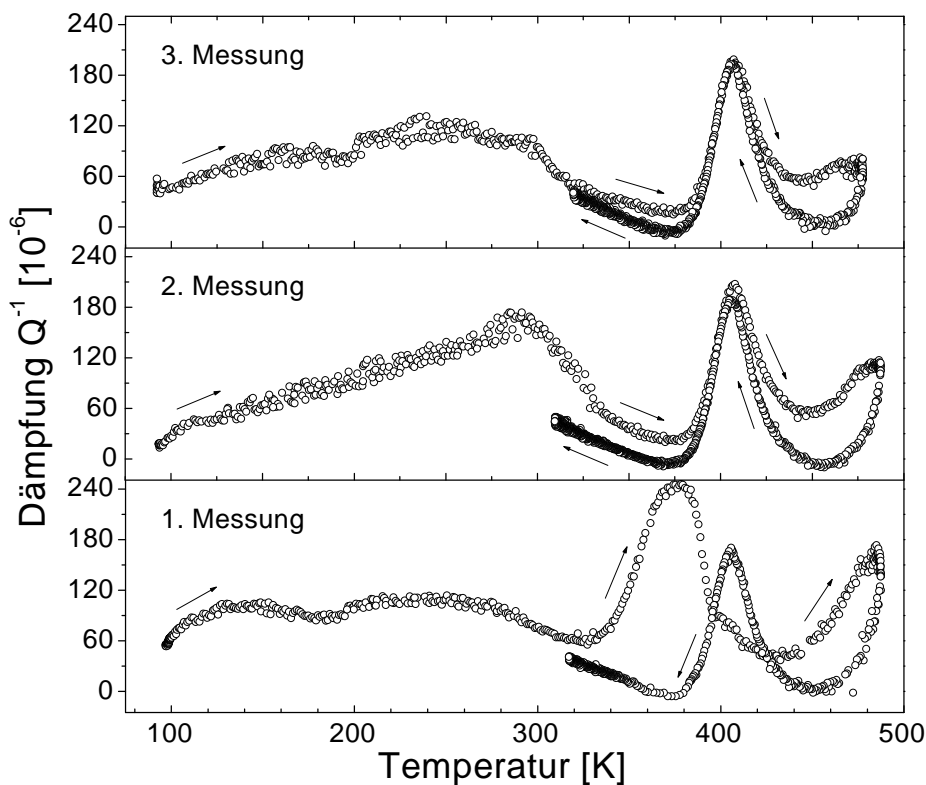


Abb. 59: Entwicklung des Dämpfungsverlaufes bei drei aufeinander folgenden Temperzyklen für den mit PPV beschichteten metallischen Glas-Streifen (Schwingungsfrequenz um 1510 Hz). Der thermoelastische Anteil des Dämpfungsuntergrundes wurde abgezogen.

Die Verschiebung der Temperaturlage des Maximums (um 410 K) mit der Frequenz ist systematisch und deutet auf thermische Aktivierung mit einer hohen Aktivierungsenthalpie von 3.5 eV für den Peak beim Abkühlen hin. Dieser Wert ist ungewöhnlich groß. Eventuell handelt es sich hier um eine durch eine chemische Reaktion in der Grenzschicht zwischen dem

Ni-haltigen Glas und Polymer behinderte Bewegung größerer Atomgruppen (zusammenwirkende Bewegung mehrerer monomerer Bausteine). Wegen der rauhen Oberfläche des metallischen Glases kann auch eine andere Morphologie des konvertierten Polymers entstehen als auf glattem Si (SiO_2) und der Peak um 410 K könnte auf einen amorphen-kristallinen Übergang und nicht auf einen flüssigkristallinen-isotropen Übergang, wie bei den Si-Substraten, hindeuten.

Der Tieftemperaturpeak um 130 K (für 1510 Hz) bei der ersten Messung und der mittlere Peak um 250 K sind auch beim metallischen Glas-Substrat zu erkennen (Abb. 59). Wie erwartet, verschwindet der γ -Peak nach Konvertieren des Polymers und der mittlere Peak wird bei leichter Verschiebung noch größer (2. Messung in Abb. 59)

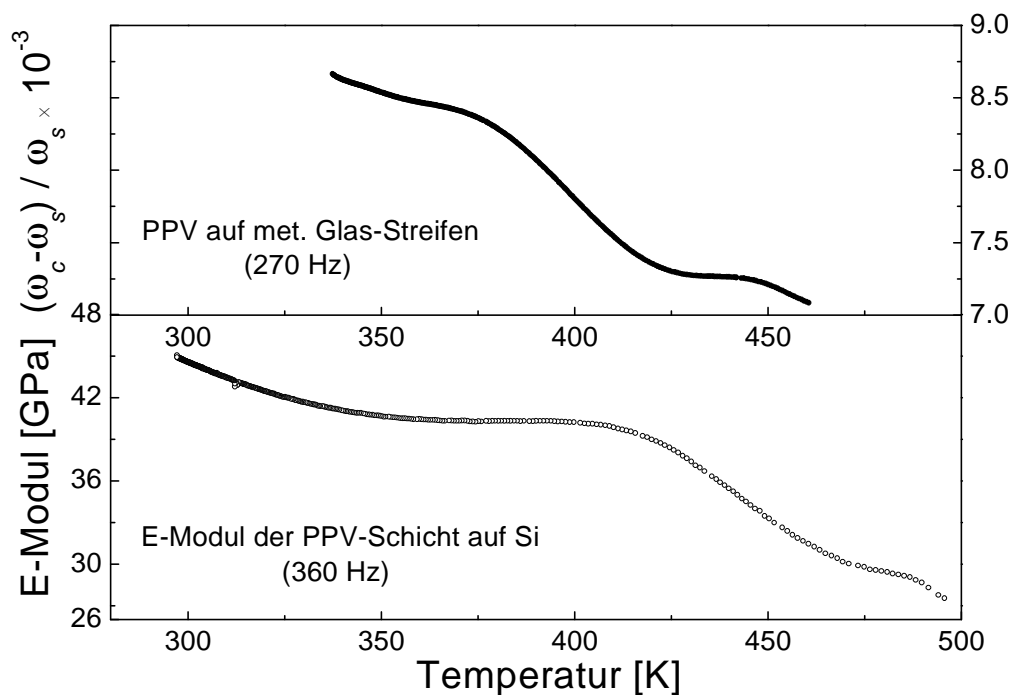


Abb. 60: Vergleich der beiden Frequenzverläufe. Oben: relativer Modulverlauf während der zweiten Messung des mit PPV beschichteten metallischen Glas-Streifens (zweite Messung); Unten: Modulverlauf über der Temperatur für die PPV-Schicht auf Si-Substrat (Probe 1, erste Beschichtung, zweite Messung). Die Kurven stellen die Abkühlphase der Messung dar.

Der Modulverlauf zeigt qualitative Ähnlichkeiten, aber quantitative Unterschiede für die verwendeten Substrate (Abb. 60). Im wesentlichen ist der Umstrukturierungsbereich verschoben (380 – 420 K bei der PPV-Schicht auf metallischem Glas, 420 – 460 K bei der Schicht auf Si-Substrat). Dies könnte auf einen Einfluß von chemischen Bindungen an der Grenzfläche hindeuten: das metallische Glas enthält viel Ni, das bekanntlich chemische Affinität zu C und H besitzt.

6 Zusammenfassung

In dieser Arbeit, die im Rahmen des Graduiertenkollegs der TU Braunschweig und der PTB „Metrologie in Physik und Technik“ durchgeführt worden ist, wurden zunächst wichtige apparative Details der Vibrating-Reed-Apparatur verändert. Diese bestanden u.a. aus dem Umbau des Kühlsystems, der Verwendung eines neuen Ofens und Probenträgers, sowie der Verbesserung der Schwingungsdetektion. Zusätzlich wurde die Datenerfassung der Schwingung durch eine sehr preiswerte und zuverlässige Variante, nämlich über eine Soundkarte realisiert. Weitere apparative Verbesserungen bestanden in der Optimierung der Temperaturregelung und der Verwendung eines für die thermische Ankopplung besser geeigneten Probenhalters. Mit dieser Apparatur wurden ausschließlich massive Proben untersucht. Dünne Schichten könnten nach kleinen Umbauten, mit der Verwendung eines anderen Probenhalters und des Lichtzeigerprinzips, auch gemessen werden. Da jedoch hierfür eine andere Apparatur [Har99] zur Verfügung steht, wurden die Polymerschichten damit untersucht.

In der vorliegenden Arbeit wurden massive Proben aus Fe-Al intermetallischen Verbindungen mit einer Zusammensetzung um die Stöchiometrie von Fe_3Al und dünne Polyparaphenylenvinyl (PPV)-Schichten überwiegend auf Substraten aus Si untersucht.

Am Fe_3Al wurde besonders intensiv der Snoek-Effekt, d.h. das Verlustmaximum für den Relaxationsprozeß durch spannungsinduzierte Sprünge der Kohlenstoff-Zwischengitteratome (um 500 K, 350 Hz) in Abhängigkeit von der C-Konzentration, der Wärmebehandlung sowie der Kristallorientierung untersucht. Besonders auffällig ist die starke Abnahme des Snoek-Peaks einer Probe mit relativ hohem Kohlenstoffgehalt (28 ppm) beim Anlassen (bis 670 K); dies wird durch die Ausscheidung von Kohlenstoff in Form eines $\text{FeAlC}_{0.5}$ -Carbids gedeutet, wodurch dem Gitter frei bewegliche Kohlenstoff-Zwischengitteratome entzogen werden. Dafür spricht, daß eine Hochtemperaturbehandlung (960 K) mit anschließendem Abschrecken einen Großteil des Kohlenstoffs wieder freisetzt, während erneutes Anlassen den Peak wieder abnehmen läßt. Nach dem Abschrecken in Wasser nimmt also die Höhe des Snoek-Peaks zu und die Proben befinden sich im ungeordneten (A2)- oder teilweise geordneten (B2)-Zustand. Mit zunehmendem Anlassen stellt sich D0_3 -Ordnung ein; dabei ändert sich die Besetzung der Umgebung interstitieller C-Atome, wodurch der Snoek-Peak entsprechend einer Abnahme der Aktivierungsenthalpie von etwa 1.2 eV (abhängig von der Al-Konzentration) um 0.1 – 0.2 eV zu tieferen Temperaturen verschoben wird. Der aus dem Experiment bestimmte Youngsche Modul der verwendeten Proben bei Raumtemperatur variiert in Abhängigkeit von der Kristallorientierung zwischen 50 und 150 GPa. Aus dem Modulverlauf über der Temperatur kann man die charakteristischen Temperaturen für den ferromagnetischen Übergang (Curietemperatur) und den D0_3 -B2-Phasenübergang ermitteln. Darüber hinaus wurden die durch die Magnetostraktion verursachten magnetoelastischen Effekte untersucht. Die aus der Magnetostruktion resultierende Absenkung des Modulverlaufes (ΔE -Effekt) nimmt mit zunehmendem Magnetfeld ab, entsprechend der Annäherung an den magnetisch gesättigten Zustand. Die Dämpfungsmessung zeigt eine allgemeine Abnahme mit zunehmendem Magnetfeld. Ein zusätzlicher Peak (um 580 K, 350 Hz) dicht am Snoek-Peak verschwindet im Magnetfeld. Seine

Relaxationsstärke nimmt nach der plastischen Verformung zu. Dieser Effekt wird auch wegen seiner Amplitudenabhängigkeit einem Versetzungsmechanismus (Losreißen von Ankerpunkten und Bewegung der Versetzungssegmente) zugeordnet. Die Aktivierungsenthalpie und der Kehrwert der Anlauffrequenz des Peaks wurde zu $\Delta G = 1.11$ eV und $\tau_0 = 8.4 \times 10^{-14}$ sec bestimmt. Dieser Effekt könnte eine komplexe Wechselwirkung zwischen den magnetischen Domänen und den Versetzungskernen mit den Kohlenstoffatomen in ihrer Umgebung andeuten. Verbunden mit der starken magnetoelastischen Dämpfung zeigt sich nach der plastischen Verformung ein starker ΔE -Effekt, der im Bereich des Peaks ein verändertes Verhalten aufweist. Nach der plastischen Verformung der Fe_3Al Probe zeigt sich zusätzlich auch ein Tieftemperaturpeak, der offensichtlich von der Wechselwirkung zwischen Versetzungen und Punktdefekten herrührt. Dieser Peak ist magnetfeld- und amplitudenunabhängig. Die Temperatur (190 K) ist zu gering für Losreißprozesse oder Doppelkinkenerzeugung; er hat eine Aktivierungsenthalpie von 0.32 eV und eine charakteristische Relaxationszeit $\tau_0 = 1.6 \times 10^{-12}$ sec. Diese Werte lassen eine seitwärts gerichtete Kinkbewegung der Versetzungen, im sekundären Peierlspotential, als Ursache der Dämpfung vermuten. Die Relaxationsstärke nimmt mit der Zeit und mit zunehmender Anlaßtemperatur langsam ab, da die Versetzungen durch Kohlenstoff verankert werden und bei höheren Temperaturen auch annihilieren können.

Außerdem wurden kurz die Beobachtungen zu dem Zener-Peak (um 900 K, 350 Hz) und zu einem weiteren Dämpfungspeak (um 720 K, 350 Hz, sog. X-Peak [Gol01]) aufgeführt. Der Zener-Peak wird durch die thermische Behandlung nicht beeinflusst. Er befindet sich in dem Bereich, wo der Effekt der Ordnung größer ist als der Effekt der Al-Konzentration. Die Aktivierungsenthalpie und die Relaxationszeit für diese spannungsinduzierte Reorientierung von substitutionellen Atompaaren (hier Al) liegt bei $\Delta G = 2.28$ eV und $\tau_0 = 10^{-16}$ sec. Eine Erklärung für den Dämpfungspeak um 720 K mit der Aktivierungsenthalpie von 1.75 eV könnte die Reorientierung von C-Leerstellen-Paaren oder spannungsinduzierte Sprünge von durch Leerstellen eingefangenen C-Atomen sein.

Für die dünnen PPV-Polymerfilme auf Si-Substraten wurden Messungen zur inneren Reibung in einem Temperaturintervall von 90 K – 570 K vorgenommen. Das Relaxationsspektrum zeigt die charakteristischen Dämpfungsmaxima vor und nach dem Konvertieren des Precursor-Materials. Der Tieftemperaturpeak (γ -Relaxation) (um 120 K, 2280 Hz) ist nach dem Konvertieren vollständig verschwunden und hat eine Aktivierungsenthalpie um 0.25 eV. Der Hochtemperaturpeak (um 365 K) ist von der Frequenz unabhängig und deutet daher auf eine strukturelle Änderung in der Precursor-Polymerkette hin. Ein mittlerer, breiter Peak (β -Relaxation) (um 260 K, 2280 Hz) wurde auch beobachtet ($\Delta G = 0.63$ eV und $\tau_0 = 5 \times 10^{-17}$ sec), der auf Anlassen kaum empfindlich ist und der lokalen Bewegungen der Polymerkette oder der seitlichen Zweige zugeordnet wird. Die Effekte wurden für verschieden präparierte Proben (unterschiedliche Lösungsmittel des Precursors) untersucht, die ein prinzipiell ähnliches, wenn auch quantitativ unterschiedliches Verhalten zeigen. Die Zusammenhänge zwischen den spannungsinduzierten Bewegungen der Molekülkette, der Strukturänderung und den Dämpfungspeaks konnten in wesentlichen Zügen geklärt werden. Die Untersuchung der PPV-Schichten erbrachte auch Ergebnisse für den Youngschen Modul als Funktion der Temperatur (etwa 50 GPa bei Raumtemperatur).

Das viskoleastische Verhalten der dünnen PPV-Polymerschicht wurde zum Vergleich auch auf einem metallischen Glas als Substrat untersucht. Auch bei dieser Messung sind im wesentlichen die qualitativ gleichen Effekte wie beim Si-Substrat zu erkennen. Wegen der rauhen Oberfläche des metallischen Glases kann aber eine andere Morphologie des konvertierten Polymers entstehen, was zu dem beobachteten veränderten Verhalten der viskoelastischen Bereiche des Moduls führen könnte.

Weitere Untersuchungen sollen zeigen, ob sich der Modul beim Anlegen eines elektrischen Feldes bzw. beim Leuchten des Materials verändert, wie es auf Grund der dann veränderten elektronischen Ladungsdichten der Bindungen zu erwarten wäre [Schr01].

Datenerfassung über die Soundkarte

Die frei abklingende mechanische Schwingung der Probe wird mit einer PIN Photodiode in elektrische Signale umgewandelt und über die Soundkarte des Rechners erfaßt, deren LINE (ggf. MIC) Anschluß als Eingang für das Photosignal dient.

Die Soundkarte gehört zur Familie AD 18xx von Analog Devices, eine sehr preiswerte und zuverlässige Variante: AD1816 (16 Bit). Die Steuerung der Soundkarte erfolgt an Hand der Anleitung SoundPort[®] Controller von Analog Devices. Als erstes soll die Abtastfrequenz für die Aufnahme eingestellt werden, die zwischen 4 kHz und 55.2 kHz in 1 Hz Schritten gewählt werden kann (normalerweise wird 55 kHz benutzt, der Vorgabewert liegt bei 8 kHz). Dann kann die Soundkarte für die Aufnahme initialisiert, die Verstärkungen für die einzelnen Eingänge (in Stereo-Modus) gewählt und die Datensätze vom 16 Bit AD-Wandler des Controllers (Soundkarte) eingelesen werden. Im folgenden werden diese wichtigsten Schritte zum Ansprechen der Soundkarte kurz aufgeführt.

AD1816 hat einen Satz von 16 direkt ansprechbaren Registern (Sound System Direct Register – 8 Bit) und 36 indirekt Registern (Indirect Register – 16 Bit). Die Basisadresse des Soundports (SSB) ist auf 0530 (relokatierbar im Bereich 0x100 – 0x3FF) gestellt.

Reg.	Direct Address	Bit 7	Bit 6	Bit 5	Bit 4	Bit 3	Bit 2	Bit 1	Bit 0
1	SSB + 0	Chip Status / Indirect Address							
2	SSB + 1	Interrupt Status							
3	SSB + 2	Indirect SS Data – Low Byte							
4	SSB + 3	Indirect SS Data – High Byte							
5	SSB + 4	PIO Debug							
6	SSB + 5	PIO Status							
7	SSB + 6	PIO Data – Playback / Capture							
8	SSB + 7	Reserved							
9	SSB + 8	Playback Configuration							
10	SSB + 9	Capture Configuration							

Tabelle 2: Die erste 10 (von 16) direkt ansprechbaren Register des Controller-Chips.

Mit dem direkt ansprechbaren Register der Basisadresse SSB (Reg. 1 aus der *Tabelle 2*) werden die indirekt ansprechbaren Register adressiert (*Tabelle 3*). So kann man einzeln in den 16 Bit Indirect Register die Werte für die Abtastfrequenz der Ausgabe (indirekte Adresse: 02 – Voice Playback Sample Rate aus der *Tabelle 3*) und der Aufnahme (indirekte Adresse: 03 – Voice Capture Sample Rate aus der *Tabelle 3*) aus den Registern 3 und 4 (Indirect SS Data – Low und High Byte) einstellen. Da die Anregung zur mechanischen Schwingung mit einem externen Gerät (Funktionsgenerator – DS335 Stanford Research Systems 10 MHz) erfolgt, wird das Playback der Soundkarte nicht ausgenutzt. Nach der Wahl des Eingangs (indirekte

Adresse: 20, LINE IN oder MIC), Einstellen der Verstärkung (Master Volume Attenuation, indirekte Adresse: 14) kann mit dem direkt einstellbaren Register der Basisadresse SSB + 9 (CEN = 1, Datenformat, Mono und PIO-Mode einstellen) und den zwei indirekten Register (indirekte Adresse 10 und 11 – Capture Base Count und Capture Current Count) die Aufnahme konfiguriert werden.

Indirect Address	Bit 15	Bit 14	Bit 13	Bit 12	Bit 11	Bit 10	Bit 9	Bit 8	Bit 7	Bit 6	Bit 5	Bit 4	Bit 3	Bit 2	Bit 1	Bit 0
02	Voice Playback Sample Rate															
03	Voice Capture Sample Rate															
08	Playback Base Count															
09	Playback Current Count															
10	Capture Base Count															
11	Capture Current Count															
14	Master Volume Attenuation															
19	MIC/PHONE_IN Gain/Attenuation															
20	ADC Source Select and ADC PGA															

Tabelle 3: Auszug von der Übersichtstafel der indirekt ansprechbaren Register.

Bei allen Registereinstellungen kann man das Fehler- und Status-Register (Reg. 5 und 6 aus der Tabelle 2) auslesen. Das Status-Register zeigt zusätzlich, ob das PIO Datenregister neue Daten für das Ein- bzw. Auslesen enthält. Falls die Daten im Datenregister aktualisiert sind, erfolgt das Auslesen der Daten aus dem Reg. 7 (PIO Data – Playback / Capture). Das FIFO-Register ist so eingestellt, daß es zwei 16-Bit mono Samples enthält. Zunächst ist das niederwertige Byte (low Byte) des Samples ausgelesen, dann das hochwertige und als 16 Bit wird es über den ISA-Bus zum Host für Speicherung und Weiterbearbeitung geleitet. Nachdem alle Samples des Signals aus der Photodiode eingelesen sind, wird das CEN Bit auf 0 gesetzt und es bleibt so bis zur nächsten Aufnahme.

Literatur

- [Ada65] G. Adam, J.H. Gibbs. On the Temperature Dependence of Cooperative Relaxation Properties in Glass-Forming Liquids. *J. Chem. Phys.*, **43**, 139-146 (1965).
- [Bal00] R.G. Baligidad, A. Radhakrishna. Effect of Alloying Additions on Structure and Mechanical Properties of High Carbon Fe-16 wt.% Al Alloy. *Mat. Sci. and Eng.*, **A287**, 17-24 (2000).
- [Bal99] R.G. Baligidad, A. Radhakrishna, U. Prakash. Mechanical Properties of High Carbon Fe₃Al-based Intermetallic Alloys. *Mat. Sci. and Eng.*, **A257**, 235-239 (1999).
- [Bau85] J. Baur and A. Kulik. Optimal Sample Shape for Internal Friction Measurements Using a Dual Cantilevered Beam. *J. Appl. Phys.*, **58**, 1489-1492 (1985).
- [Bec39] R. Becker, W. Döring. *Ferromagnetismus*. Berlin, Springer Verlag (1939).
- [Ben01] W. Benoit. Dislocation – Lattice Interactions. *Mechanical Spectroscopy Q⁻¹ 2001* with Application to Materials Science. Ed. R. Schaller, G. Fantozzi, G. Gremaud. Trans Tech Publication Ltd. Switzerland, Germany, UK, USA. Volume 366-368 of Materials Science Forum, p.158 (2001).
- [Ber76] B.S. Berry, W.C. Pritchett. Magnetoelasticity and Internal Friction of an Amorphous Ferromagnetic Alloy. *J. Appl. Phys.*, **47**, 3295-3301 (1976).
- [Ber78a] B.S. Berry. Elastic and Anelastic Behavior. *Metallic Glasses*, Ed. J.J. Gilman and H.J. Leamy, p.161. American Society for Metals, Metals Park – Ohio (1978).
- [Ber78b] B.S. Berry, W.C. Pritchett. ΔE -Effect and Macro Eddy-Current Damping in Nickel. *J. Appl. Phys.*, **49**, 1983-1985 (1978).
- [Ber81] B.S. Berry, W.C. Pritchett. Defect Studies of Thin Layers by the Vibrating-Reed Technique. *J. Phys. Colloq.*, **42**, C5, 1111-1122 (1981).
- [Bla78] M.S. Blanter, A.G. Khachaturyan. Stress Induced Interaction of Pairs of Point Defects in BCC solution. *Met. Trans.*, **9A**, 753-762 (1978).
- [Blo96] P.W.M. Blom, M.J.M. de Jong, J.J.M. Vleggaar. Electron and Hole Transport in Poly(p-Phenylene Vinylene) Devices. *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 3308-3310 (1996).
- [Boe01] B. de Boer. *Design, synthesis, morphology and properties of semiconducting block copolymers for photonic applications* Ph.D. Thesis, University of Groningen, the Netherlands (2001) – electronic form: <http://www.ub.rug.nl/eldoc/dis/science/b.de.boer/>.
- [Bor49] P.G. Bordoni. Teoria della Dissipazione Elastica nei Monocristalli Secondo la Meccanica Quantistica: un Nuovo Efetto di Rilassamento. *La Ricerca Scientifica* **8**, 851-862 (1949).

- [Bot84] K. Bothe. *Untersuchung der Strukturrelaxation metallischer Gläser mit Hilfe von Elastizitätsmodul und Dämpfung*. Dissertation, TU Braunschweig (1984).
- [Boy63] R.F. Boyer. The Relation of Transition Temperatures to Chemical Structure in High Polymers. *Rubber. Chem. Technol.*, **36**, 1303-1421 (1963).
- [Boy73] R.F. Boyer. The Anelastic Spectra of Amorphous and Semicrystalline Organic Polymers. *Relationship between Structure and Mechanical Behavior*. Papers presented at a Seminar of the American Society for Metals, Metals Park – Ohio, 277-368 (1973).
- [Boz64] R.M. Bozorth. *Ferromagnetism*. Princeton, New Jersey, Toronto, London, New York, D. Van Nostrand Company, Inc. (1964).
- [Böw92] M. Böwe. *Untersuchungen zur Strukturrelaxation amorpher Metalle anhand von Elastizitätsmodul und Dämpfung*. Diplomarbeit, TU Braunschweig (1992).
- [Cav01] J.Y. Cavaillé, L. David, J. Perez. Non Crystalline Materials. *Mechanical Spectroscopy Q^{-1} 2001 with Application to Materials Science*. Ed. R. Schaller, G. Fantozzi, G. Gremaud. Trans Tech Publication Ltd. Switzerland, Germany, UK, USA. Volume 366-368 of Materials Science Forum, p.500 (2001).
- [Cha61] R.H. Chambers, J. Schultz. Dislocation Relaxation Spectra of Cold-Worked Body-Centered Cubic Transition Metals. *Phys. Rev. Lett.*, **6**, 273-275 (1961).
- [Chi77] C.K. Chiang, C.R. Fincher, Y.W. Park, A.J. Heeger. Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. *Phys. Rev. Lett.*, **39**, 1098-1101 (1977).
- [Coc55] A.W. Cochard, G. Schoeck, H. Wiedersich. Interaction between Dislocations and Interstitial Atoms in Body-Centered Cubic Metals. *Acta Met.*, **3**, 533-537 (1955).
- [Coh59] M.H. Cohen, D. Turnbull. Molecular Transport in Liquids and Glasses. *J. Chem. Phys.*, **31**, 1164-1169 (1959).
- [Dam98] B. Damson. *Innere Reibung in FeAl mit B2-Struktur*. Dissertation, Universität Stuttgart (1998).
- [Dee98] S. Deevi, D.G. Morris, J.H. Schneibel V.K. Sikka (eds.): Iron Aluminides: Alloy Design, Processing, Properties and Applications, *Mat. Sci. and Eng.*, **A258** (1998).
- [Deg01] J. Degauque. Magnetic Domains. *Mechanical Spectroscopy Q^{-1} 2001 with Application to Materials Science*. Ed. R. Schaller, G. Fantozzi, G. Gremaud. Trans Tech Publication Ltd. Switzerland, Germany, UK, USA. Volume 366-368 of Materials Science Forum, p.453 (2001).
- [Fis62] D.B. Fischbach. The Zener Relaxation and a New Magnetic Relaxation Effect in Fe-Rich Fe-Al Alloys. *Acta. Met.*, **10**, 319-326 (1962).
- [Gle00] J. Gleitzmann. *Untersuchungen zur Abscheidung texturierter hochmagnetostriktiver TbDyFe-Schichten*. Dissertation, TU Braunschweig (2000).

-
- [Gre01a] G. Gremaud, S. Kustov, Ø. Bremnes. Ultrasonic Techniques: PUCOT and ACT. *Mechanical Spectroscopy Q^{-1} 2001* with Application to Materials Science. Ed. R. Schaller, G. Fantozzi, G. Gremaud. Trans Tech Publication Ltd. Switzerland, Germany, UK, USA. Volume 366-368 of Materials Science Forum, p.652 (2001).
- [Gre01b] G. Gremaud. Dislocation – Point Defect Interactions. *Mechanical Spectroscopy Q^{-1} 2001* with Application to Materials Science. Ed. R. Schaller, G. Fantozzi, G. Gremaud. Trans Tech Publication Ltd. Switzerland, Germany, UK, USA. Volume 366-368 of Materials Science Forum, p.178 (2001).
- [Gol98] I.S. Golovin, M.S. Blanter, T.V. Pozdova, K. Tanaka, L.B. Magalas. Effect of Substitutional Ordering on the Carbon Snoek Relaxation in Fe–Al–C Alloys. *Phys. Stat. Sol.*, (a) **168**, 403-415 (1998).
- [Gol00a] I.S. Golovin, D. Mukherji, T.V. Pozdova, S.A. Golovin. Study of Fe-Al Alloys Ordering Using Internal Friction. Materials Week 2000, München (2000) – electronic form: <http://www.materialsweek.org/proceedings/>.
- [Gol00b] I.S. Golovin. Interstitial Distribution in Fe-Al and Fe-Cr Quenched and Aged Alloys: Computer Simulation and Internal Friction Study. *J. Alloys and Comp.*, **310**, 356-362 (2000).
- [Gol01] I.S. Golovin, T.V. Pozdova, N.Ya. Rokhmanov, D. Mukherji. Relaxation Mechanisms in Fe-Al-C Alloys. submitted to *Met. and Mat. Trans A*, (2001)
- [Han58] M. Hansen. Constitution of Binary Alloys. *Metallurgy and Metallurgical Engineering Series*, McGraw-Hill Book Comp., New York, p.359 (1958).
- [Har99] U. Harms. *Optimierung der mechanischen Spektroskopie zur Untersuchung dünner Schichten*. Dissertation, TU Braunschweig (1999).
- [Has62] R.R. Hasiguti, N. Igata, G. Kamoshita. Internal Friction Peaks in Cold-Work Metals. *Acta Met.*, **10**, 442-447 (1962).
- [Hiv77] V. Hivert, P. Groh, P. Moser, W. Frank. Internal Friction Peaks Due to Dislocation-Relaxation in Plastically Deformed and/or Irradiated High-Purity α -Iron. *Phys. Stat. Sol.*, (a) **42**, 511-518 (1977).
- [Hiv78] V. Hivert, P. Groh, W. Frank, I. Ritchie, P. Moser. Internal Friction Peaks Due to Dislocation Relaxations in Plastically Deformed and/or Irradiated High-Purity α -Iron. *Phys. Stat. Sol.*, (a) **46**, 89-98 (1978).
- [Hop86] H. Hoppe. *Messungen von Elastizitätsmodul und Dämpfung zur Bestimmung der Strukturrelaxation metallischer Gläser*. Diplomarbeit, TU Braunschweig (1986).
- [Hre63] J.A. Hren. The Effect of Atomic Order and Ferromagnetism on the Elastic and Anelastic Properties of Fe – 25 Atom % Al. *Phys. Stat. Sol.*, **3**, 1603-1618 (1963).
- [Kab94] H. Kabus. *Magnetomechanische Effekte in amorphem und nanokristallinem $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$* . Diplomarbeit, TU Braunschweig (1994).

- [Kam61] K. Kamber, D. Keefer, C. Wert. Interactions of Interstitials with Dislocations in Iron. *Acta Met.*, **9**, 403-414 (1961).
- [Kem96] L. Kempen. *Entwicklung eines dynamischen Meßverfahrens zur Bestimmung mechanischer Eigenschaften dünner Schichten*. Dissertation, TU Braunschweig (1996).
- [Klo99] F. Klose. *Innere Reibung und mechanische Spektroskopie in dünnen Schichten auf Siliziumsubstraten*. Diplomarbeit, TU Braunschweig (1999).
- [Kne62] E. Kneller. *Ferromagnetismus*. Springer Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, (1962).
- [Kös54] W. Köster, L. Bangert, R. Hahn. Das Dämpfungsverhalten von gerecktem technischem Eisen. *Arch. Eisenhüttenw.*, **25**, Heft 11/12, 569-578 (1954).
- [Kös80] W. Köster, T. Gödecke. Physikalische Messungen an Eisen-Aluminium-Legierungen mit 10 bis 50 At.-% Al. *Z. Metallkde.*, Bd. **71**, 765-769 (1980).
- [Kun55] F.W. Kunz. The Segregation of Carbon in Iron Single Crystals as Studied by Torsion Pendulum Damping. *Acta Met.*, **3**, 126-129 (1955).
- [Lak99] R.S. Lakes. *Viscoelastic Solids*. CRC Press, New York (1999).
- [Lan90] Landolt und Börnstein. *Zahlenwerte und Funktionen: Technik, NS III. Bd. 29a*. Springer Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, New York (1990).
- [Lea67a] H.J. Leamy, E.D. Gibson, F.X. Kayser. The Elastic Stiffness Coefficients of Iron-Aluminium Alloys – I Experimental Results and Thermodynamic Analysis. *Acta Met.*, **15**, 1827-1838 (1967).
- [Lea67a] H.J. Leamy. The Elastic Stiffness Coefficients of Iron-Aluminium Alloys – II The Effect of Long Range Order. *Acta Met.*, **15**, 1839-1851 (1967).
- [LeC54] A.D. LeClaire, W.M. Lomer. Relaxation Effects in Solid Solutions Arising from Changes in Local Order. II. Theory of the Relaxation Strength. *Acta. Met.*, **2**, 731-742 (1954).
- [Lih61] F. Lihl, H. Ebl. Röntgenographische Untersuchungen über den Aufbau der eisenreichen Legierungen des Systems Eisen-Aliminium. *Arch. Eisenhüttenw.*, **32**, Heft 7, 483-487 (1961).
- [McC67] N.G. McCrum, B.E. Read, G. Williams. *Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids*. Ed. J. Wiley & Sons, London – New-York – Sydney, (1967).
- [McK89] C.G. McKamey, J.A. Horton, C.T. Liu. Effect of chromium on properties of Fe₃Al. *J. Mater. Res.*, **4**, 1156-1163 (1989).
- [Mor96] D.G. Morris, S. Gunter. Order-Disorder Changes in Fe₃Al Based Alloys and theDevelopment of an Iron-Base α - α' Superalloy. *Acta Mater.*, **44**, 2847-2859 (1996).

-
- [Mor97] D.G. Morris, S. Gunter. Room and High Temperature Mechanical Behaviour of a Fe₃Al-based Alloy with α - α' Microstructure. *Acta Mater.*, **45**, 811-822 (1997).
- [Mur61] T. Mura, I. Tamura, J.O. Brittain. On the Internal Friction of Cold-Worked and Quenched Martensitic Iron and Steel. *J. Appl. Phys.*, **32**(1), 92-96 (1961).
- [Nib60] D.H. Niblett, J. Wilks. Dislocation Damping in Metals. *Advan. Phys.*, **9**, 1-88 (1960).
- [Now72] A.S. Nowick, B.S. Berry. *Anelastic Relaxation in Crystalline Solids*. Material Science Series, Academic Press, New York, London (1972).
- [Obe88] M. Obert. *Untersuchungen zum Einfluß der Strukturrelaxation und des Magnetfeldes auf den Elastizitätsmodul und die Dämpfung von metallischen Gläsern*. Diplomarbeit, TU Braunschweig (1988).
- [Oki73] K. Oki, M. Hasaka, T. Eguchi. Process of Order-Disorder Transformation in Iron-Aluminium Alloys. *Jap. J. of Appl. Phys.*, **12**, 1522-1530 (1973).
- [Par94] I.D. Parker. Carrier Tunneling and Device Characteristics in Polymer Light-Emitting Diodes. *J. Appl. Phys.*, **75**, 1656-1666 (1994).
- [Per88] J. Perez, J.Y. Cavaillé, S. Etienne, C. Jourdan. Physical Interpretation of the Rheological Behavior of Amorphous Polymers through the Glass-Transition. *Rev. Phys. Appl.*, **23**, 125-135 (1988).
- [Pra01] U. Prakash, G. Sauthoff. Machinable Iron Aluminides Containing Carbon. *Scripta Mater*, **44**, 73-78 (2001).
- [Pre91] B. Predel. *Phase Equilibria*. Crystallographic and Thermodynamic Data of Binary Alloys. Ed. O. Madelung, Springer Verlag, p.168 (1991).
- [Que88] D. Quèlard, P. Astié, J.L. Gauffier. Internal Friction Study on the Mobility of Screw Dislocations in Undoped InSb. *Rev. Phys. Appl.*, **23**, 1291-1295 (1988).
- [Riv01] A. Rivière. Low Frequency Techniques. *Mechanical Spectroscopy Q⁻¹ 2001 with Application to Materials Science*. Ed. R. Schaller, G. Fantozzi, G. Gremaud. Trans Tech Publication Ltd. Switzerland, Germany, UK, USA. Volume 366-368 of Materials Science Forum, p.635 (2001).
- [Rod82] U. Rodrian, H. Schultz. Beobachtungen zur Snoek-Köster-Relaxation im System Tantal-Sauerstoff. *Z. Metallkde.*, Bd. **73**, 21-29 (1982).
- [Rok00] N.Ya. Rokhmanov. Relaxation Spectrum of Ordering Carbon-Containing Alloys Fe-(25-31) % (at.) Al. *Functional Materials*, **7**, No.2, 235-239 (2000).
- [San01] J. San Juan. Mechanical Spectroscopy. *Mechanical Spectroscopy Q⁻¹ 2001 with Application to Materials Science*. Ed. R. Schaller, G. Fantozzi, G. Gremaud. Trans Tech Publication Ltd. Switzerland, Germany, UK, USA. Volume 366-368 of Materials Science Forum, p.32 (2001).

- [Scho63] G. Schoeck. Friccion Interna Debido a la Interaccion entre Dislocaciones y Atomos Solutos. *Acta Met.*, **11**, 617-622 (1963).
- [Scho97] D. Scholz. *Mikromechanische Vibrationssensoren mit Faserauskopplung*. Dissertation, TU Braunschweig (1997).
- [Schr99] S. Schrader. Materialien für optische Polymerfasern und deren Herstellung. *PTB-Bericht Opt-61*. Hrsg. A. Schlachetzki und K. Dorenwendt. Externes Seminar in Goslar im Rahmen des Graduiertenkollegs „Metrologie in Physik und Technik“, p.3 (1999).
- [Schr01] S. Schrader. Persönliche Mitteilung, (2001).
- [Schü80] E. Schürmann, H.-P. Kaiser. Beitrag zu den Schmelzgleichgewichten der Eisen-Aluminium- und Eisen-Phosphor-Legierungen. *Arch. Eisenhüttenw.*, Heft **51**, 325-327 (1980).
- [Schü81] E. Schürmann, H.-P. Kaiser. Thermodynamik der Eisen-Aluminium-Legierungen. *Arch. Eisenhüttenw.*, Heft. **52**, 127-130 (1981).
- [See76] A. Seeger, C. Wüthrich. Dislocation Relaxation Processes in Body-Centered Cubic Metals. *Il Nuovo Cimento*, **33 B**, N.1, 38-75 (1976).
- [See81] A. Seeger. The Kink Picture of Dislocation Mobility and Dislocation-Point-Defect Interactions. *J. Phys. Colloq.*, **42**, C5, 201-228 (1981).
- [See82a] A. Seeger. The Kink-Pair-Formation Theory of the Snoek-Köster Relaxation. *Scripta Met.*, **16**, 241-247 (1982).
- [See82b] A. Seeger, M. Weller, J. Diehl, Z. Pan, J. Zhang, T. Kê. The Snoek-Köster Relaxation in Niobium and Tantalum Containing Oxygen. *Z. Metallkde.*, Bd.**73**, 1-20 (1982).
- [Sno41] J.L. Snoek. Effect of Small Quantities of Carbon and Nitrogen on the Elastic and Plastic Properties of Iron. *Physica*, **VIII**, No.7, 711-733 (1941).
- [Sol71] H.D. Solomon, C.J. McMahon. Solute Effects in Micro and Macroyielding of Iron at Low Temperatures. *Acta. Met.*, **19**, 291-302 (1971).
- [Squ90] P.T. Squire. Phenomenological Model for Magnetization, Magnetostriction and ΔE -Effect in Field Annealed Amorphous Ribbons. *J. Magn. Magn. Mat.*, **87**, 299-310 (1990).
- [Tak76] K. Takita, K. Sakamoto. Low Temperature Internal Friction Peak and Hydrogen Cold-Work Peak in Deformed α -Iron. *Scripta Met.*, **10**, 399-404 (1976).
- [Tan71] K. Tanaka. Internal Friction of Iron-Aluminium Alloys Containing Carbon. *J. Phys. Soc. Jap.*, **30**, No.2, 404-411 (1971).
- [Tho92] A.P. Thomas, M.R.J. Gibbs. Anisotropy and Magnetostriction in Metallic Glasses. *J. Magn. Magn. Mat.*, **103**, 97-110 (1992).

-
- [Tob67] V.A. Tobolsky. *Mechanische Eigenschaften und Struktur von Polymeren*. Stuttgart (1967).
- [Vit82] V. Vitek. Atomic Structure and Defects in Metallic Glasses: Relationship to Physical and Mechanical Properties. Plastic Deformation of Amorphous and Semi-crystalline Materials. Ed. B. Escaig and C. G'sell, Les Ed. de Phys., Les Ulis, 143-161 (1982).
- [Wel01] M. Weller. Point Defect Relaxations. *Mechanical Spectroscopy Q^{-1} 2001* with Application to Materials Science. Ed. R. Schaller, G. Fantozzi, G. Gremaud. Trans Tech Publication Ltd. Switzerland, Germany, UK, USA. Volume 366-368 of Materials Science Forum, p.95 (2001).
- [Wüt77] C. Wüthrich. Struktur der Kinken und Einschnürungen in Schrauben- und 71°-Versetzen in kubisch-raumzentrierten Metallen. *Phil. Mag.*, **35**, 325-335 (1977).
- [Yoo97] M.H. Yoo, M. Koppe, C. Hartig, H. Mecking, W. Hermann, H.G. Sockel. Effect of Temperature on Elastic Constants and Dislocation Properties of Fe-30 %Al Single Crystals. *Acta Mat.*, **45**, 4323-4332 (1997).
- [Zen48] C. Zener. Elasticity and Anelasticity of Metals. The University of Chicago Press, Chicago, (1948).
- [Zim97] A. Zimmermann. *Vibrating-Reed-Messungen an Elinvar-Legierungen und an metallischen Gläsern*. Diplomarbeit, TU Braunschweig (1997).

Lebenslauf

Persönliche Daten:

geboren am	26.11.1974 in Miercurea-Ciuc (Rumänien)
Eltern	Rezső N. Nagy Edit M. Nagy, geb. Bartha
Familienstand	ledig
Nationalität	ungarisch

Schulbildung:

9/81 – 6/89	Grundschule: Petőfi Sándor Schule, Miercurea-Ciuc
9/89 – 6/93	Márton Áron Lyzeum, Miercurea-Ciuc Abschluß: Abitur

Studium:

10/93 – 6/98	Technische Universität Cluj-Napoca, (Rumänien) Elektronik und Telekommunikation, Ingenieurwesen
18/6/98	Diplomhauptprüfung
1/99 – 12/01	Stipendiat im Graduiertenkolleg „Metrologie in Physik und Technik“ der TU Braunschweig und der Pysikalisch-Technischen Bundesanstalt in Braunschweig

Diplomarbeit:

3/98 – 5/98	Institut für Netzwerktheorie und Schaltungstechnik TU Braunschweig
-------------	---

Berufstätigkeit:

seit 10/99	wissenschaftliche Hilfskraft Institut für Metallphysik und Nukleare Festkörperphysik TU Braunschweig
------------	--

Braunschweig, den 25. Januar 2002

